

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

B4

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
27. Dezember 2001 (27.12.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 01/97756 A2

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: A61K 7/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/06556

(22) Internationales Anmeldedatum:  
9. Juni 2001 (09.06.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
100 30 313.7 20. Juni 2000 (20.06.2000) DE  
101 20 307.1 26. April 2001 (26.04.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF  
AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, 40589 Düsseldorf  
(DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): NAUMANN, Frank

[DE/DE]; Urdenbacher Allee 57, 40593 Düsseldorf (DE).  
KLEEN, Astrid [DE/DE]; Nordstrasse 17, 40699 Erkrath  
(DE). HÖFFKES, Horst [DE/DE]; Carlo-Schmid-Strasse  
113, 40595 Düsseldorf (DE). MEINIGKE, Bernd  
[DE/DE]; Wuppertalerstrasse 84b, 51381 Leverkusen  
(DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AU, BR, CA, CN, CZ,  
HU, JP, NO, PL, RU, SK, US, VN.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,  
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, SE, TR).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu  
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: NOVEL COUPLING COMPONENT FOR OXIDATIVE HAIR DYES

(54) Bezeichnung: NEUE KUPPLERKOMPONENTE FÜR OXIDATIONSFÄRBEMITTEL

(57) Abstract: The invention relates to a method for dyeing keratin fibers, especially human hair. The inventive method comprises the following steps: optionally applying a pretreatment agent M1 to the fiber, using a dye M2 on the fiber which is optionally mixed immediately before application to the fiber from a component M2a, containing at least one oxidative dye pre-product of the developer type and/or an indole and/or indole derivative and a component M2b, containing an oxidative dye and/or an enzyme. If desired, a third agent M3 is added to the individual agents M2a or M2b before mixing them or to the mixture M2, and said dye M2 is rinsed from the fiber after a period of 5-10 minutes. At least one of the agents M1, M2a, M2b or M3 contains a compound from the vitamin B6 group. The invention further relates to hair pretreatment agents, to agents for dyeing keratin fibers, to their packing in corresponding kits and to the use thereof. The inventive compounds of the vitamin B6 group and their physiologically acceptable salts are useful as coupling components in the production of oxidative dyes that contain conventional developer and/or coupling compounds and/or indole and/or indole derivatives in a substrate appropriate for dyeing. The inventive compounds are further useful as active substances that improve the hair structure.

WO 01/97756 A2

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zum Färben von Keratinfasern, insbesondere dem menschlichen Haar, bei dem gewünschtenfalls ein Vorbehandlungsmittel (M1) auf die Faser aufgebracht wird, dann ein Färbemittel (M2) auf der Faser zur Anwendung kommt, das gegebenenfalls unmittelbar vor dem Auftragen auf die Faser aus einer Komponente (M2a), enthaltend mindestens ein Oxidationsfarbstoff-Vorprodukt vom Entwickler-Typ und/oder ein Indol- und/oder Indolinderivat und einer Komponente (M2b), enthaltend ein Oxidationsmittel und/oder ein Enzym gemischt wird, wobei gewünschtenfalls den einzelnen Mitteln (M2a) oder (M2b) vor der Mischung oder der Mischung (M2) ein weiteres Mittel (M3) zugegeben wird und dieses Färbemittel (M2) nach einer Zeit von 5-30 Minuten von der Faser abgespült wird, wobei mindestens eines der Mittel (M1, M2a, M2b oder M3) mindestens eine Verbindung aus der Vitamin B6-Gruppe enthält. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind ein Haarvorbehandlungsmittel, Mittel zum Färben von Keratinfasern, sowie deren Konfektionierung in entsprechenden Kits und deren Verwendung. Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Vitamin B6-Gruppe und deren physiologisch vertraglichen Salze eignen sich als Kupplerkomponente zur Herstellung von Oxidationsfärbemitteln mit einem Gehalt von üblichen Entwickler- und/oder Kupplerverbindungen und/oder Indol- und/oder Indolinderivaten in einem zum Färben geeigneten Träger. Ferner fungieren die erfindungsgemäßen Verbindungen als Wirkstoffe zur Verbesserung der Haarstruktur.

### **„Neue Kupplerkomponente für Oxidationsfärbemittel“**

---

Die Erfindung betrifft Verfahren zum Färben von Keratinfasern, in welchen mindestens ein Pyridoxin-, Pyridoxal- oder Pyridoxamin-Derivat zur Anwendung kommt und Färbemittel mit solchen Verbindungen, sowie Kits zur Verwendung in dem erfindungsgemäßen Verfahren.

Unter Keratinfasern werden erfindungsgemäß Pelze, Wolle, Federn und insbesondere das menschliche Haar verstanden. Das menschliche Haar wird heute in vielfältiger Weise mit haarkosmetischen Zubereitungen behandelt. Dazu gehören etwa die Reinigung der Haare mit Shampoos, die Pflege und Regeneration mit Spülungen und Kuren sowie das Bleichen, Färben und Verformen der Haare mit Färbemitteln, Tönungsmitteln, Wellmitteln und Stylingpräparaten. Dabei spielen Mittel zur Veränderung oder Nuancierung der Farbe des Kopfhaares eine herausragende Rolle.

Für temporäre Färbungen werden üblicherweise Färbe- oder Tönungsmittel verwendet, die als färbende Komponente sogenannte Direktzieher enthalten. Hierbei handelt es sich um Farbstoffmoleküle, die direkt auf das Haar aufziehen und keinen oxidativen Prozeß zur Ausbildung der Farbe benötigen. Zu diesen Farbstoffen gehört beispielsweise das bereits aus dem Altertum zur Färbung von Körper und Haaren bekannte Henna. Diese Färbungen sind gegen Shampoonieren in der Regel empfindlich, so daß eine vielfach unerwünschte Nuancenverschiebung oder gar eine sichtbare „Entfärbung“ eintreten kann.

Für das Färben von Keratinfasern, insbesondere von Haaren, spielen die sogenannten Oxidationsfärbemittel wegen ihrer intensiven Farben und guten Echtheitseigenschaften, die bei relativ niedriger Färbetemperatur und in kurzen Färbezeiten erzielt werden, eine besondere Rolle. Solche Färbemittel enthalten in einem geeigneten, meist wäßrigen Träger eine Entwicklerkomponente, die unter dem Einfluß von Luftsauerstoff oder von Oxidationsmitteln durch oxidative Kupplung den Farbstoff ausbildet. Dieser Farbstoff kann durch Kupplung mit einer anderen Entwicklerkomponente oder mit sogenannten

Kupplerkomponenten, die selbst keine Farbstoffe ausbilden können, intensiviert und in der Nuance modifiziert werden.

Gute Oxidationsfarbstoffvorprodukte sollen in erster Linie folgende Voraussetzungen erfüllen: Sie müssen bei der oxidativen Kupplung die gewünschten Farbnuancen in ausreichender Intensität und Echtheit ausbilden. Sie müssen ferner ein gutes Aufziehvermögen auf die Faser besitzen, wobei insbesondere bei menschlichen Haaren keine merklichen Unterschiede zwischen strapaziertem und frisch nachgewachsenem Haar bestehen dürfen (Egalisiervermögen). Sie sollen beständig sein gegen Licht, Wärme, Reibung und den Einfluß chemischer Reduktionsmittel, z.B. Dauerwellenflüssigkeiten. Schließlich sollen sie - falls als Haarfärbemittel zur Anwendung kommend - die Kopfhaut nicht zu sehr anfärben, und vor allem sollen sie in toxikologischer und dermatologischer Hinsicht unbedenklich sein. Weiterhin soll die erzielte Färbung durch Blondierung leicht wieder aus dem Haar entfernt werden können, falls sie doch nicht den individuellen Wünschen der einzelnen Person entspricht und rückgängig gemacht werden soll.

Der Anwender von Haarfärbemitteln beabsichtigt unter anderem, eine natürlich wirkende Haarfarbe als Färbeergebnis zu erzielen. Das ist vor allem dann der Fall, wenn graues Haar unauffällig durch eine natürlich aussehende Färbung kaschiert werden soll. Zur Erzeugung natürlich wirkender Farbnuancen kommt den Haarfärbe- und Tönungsmitteln, die in den Farbnuancen im Rot- und Braunbereich färben, eine erhebliche Bedeutung zu. Oxidationsfärbemittel im Rot- und Braunbereich, wie sie z.B. mit der Kombination von 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin mit 2-Methylresorcin zugänglich sind, sind noch nicht optimal hinsichtlich der Gleichmäßigkeit des Farbaufzugs. Goldene Farbtöne waren unter Verwendung von herkömmlichen Kuppler- und Entwicklerkombinationen bisher nicht in befriedigender Weise erhältlich. Um eine große Variation an Farbtönen zu bekommen, können zur Nuancierung u.a. direktziehende Farbstoffe zur Anwendung kommen. Letztere sind meist weniger waschecht und daher nicht so gut zur Kombination mit Oxidationsfarbstoffen geeignet.

Eine natürlich erscheinende Haarfarbe geht ebenso aus einem Färbevorgang hervor, wenn in dem applizierten Haarfärbemittel Indol- oder Indolinderivate als Vorprodukte naturanaloger Farbstoffe verwendet werden. In der Druckschrift WO 9906016 A1 wird

beschrieben, daß sich durch Verwendung einer Kombination von Derivaten des Indols oder Indolins mit üblichen Kupplerkomponenten teilweise bzw. total ergrautes Haar in die ursprüngliche natürliche Nuance zurücktönen läßt, so daß kein signifikanter Unterschied zu gegebenenfalls noch vorhandenem, natürlich pigmentiertem Haar sichtbar ist. Dabei werden blonde bis mittelbraune Ausfärbungen erzielt. Die in der Druckschrift WO 9906016 A1 veröffentlichten Farbstoffkombinationen erzielen dunkle bis schwarze Ausfärbungen ohne eine rote Nuance, die mit den als klassisch zu bezeichnenden Kuppler-Entwickler-Kombinationen nur schwer zugänglich waren.

Die Färbung von Keratinfasern unter Einsatz von naturanalogen Farbstoffen setzt einen Trend, natürlich erscheinende Färbungen auch mit natürlichen oder naturidentischen Farbstoffvorprodukten zu bewirken. Es ist daher wünschenswert, die Tönung des Haars durch Zusatz eines gleichfalls natürlichen oder naturidentischen Oxidationsfarbstoff-Vorprodukts vom Kuppler-Typ in der Farbgebung variieren zu können. Der Zugang zu einer breiteren Farbpalette sollte dadurch eröffnet und eine möglichst intensive, wasch- und lichtechte Färbung erzielt werden.

Neben der Optimierung der Farbgebung von Haarfärbemitteln ist die Verbesserung der Verträglichkeit der Mittel eine weitere Aufgabe. Oxidative Komponenten z.B. in Haarfärbemitteln wirken sich schädigend auf die Struktur des Haarkeratins aus. Das Haar erfährt einen Gewichtsverlust und eine meßbare Senkung der Denaturierungs-Temperatur des Keratins. Eine zunehmende Brüchigkeit und die erschwerte Kämmbarkeit des Haars sowie eine Verschlechterung von Sitz und Fülle der Frisur sind die Folge. Darüber hinaus weist ein strukturgeschädigtes Haar ein stumpfes und glanzloses Aussehen auf. Diesen Problemen sollte mit strukturverbessernden Zusatzstoffen im Rahmen des Färbeverfahrens, vorteilhafterweise als Bestandteile des Färbemittels selbst, entgegengewirkt werden.

Aus diesen genannten Gründen besteht ein Bedarf an neuartigen Oxidationsfarbstoff-Vorprodukten und Pflegewirkstoffen, die eine Verbesserung der erwähnten Parameter ermöglichen. Überraschenderweise wurde gefunden, daß Pyridoxin-, Pyridoxal- oder

Pyridoxamin-Derivate die entsprechenden Anforderungen in hervorragender Weise erfüllen.

Pyridoxin und weitere Verbindungen der Vitamin B6-Gruppe sind als Komponenten in Haartonika zur Verringerung des Nachfettens und zur Stimulierung des Haarwuchses erwähnt worden. In EP 0678293 A2 werden topische Zusammensetzungen mit einem Gehalt von Pyridoxintripropionat zur Behandlung des Haars und der Haut vorgeschlagen. In EP 001079 A1 sind kosmetische Zusammensetzungen mit antiseborrhoischer Wirkung beschrieben, die Pyridoxin-tripalmitat als Wirkstoff enthalten.

In der EP-873744 A2 werden Carbonylverbindungen, u.a. Pyridoxal, in Kombination mit Aminen, Hydroxyverbindungen, Peptiden, CH-aktiven Verbindungen und weiteren Komponenten als Farbstoffvorprodukte in bevorzugt nichtoxidativen Haarfärbemitteln offenbart.

Haarfärbemittel, die Derivate des Pyridoxins, Pyridoxals oder Pyridoxamins als wirksame Oxidationsfarbstoff-Vorprodukte und als strukturverbessernden Zusatzstoff enthalten, sind dem Fachmann bisher nicht bekannt.

Es wurde überraschend anhand von Vergleichsfärbungen gefunden, daß Vitamin B6 sowie bestimmte Derivate Kupplereigenschaften aufweisen. Insbesondere wurde gefunden, daß unter Einsatz von solchen Verbindungen als Kupplerkomponente in Haarfärbemitteln die Farbpalette um mittelgoldblonde Farben erweitert wird. Weiterhin wurde gefunden, daß die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen während des Färbevorgangs eine Verbesserung der Struktur des Haarkeratins bewirkt.

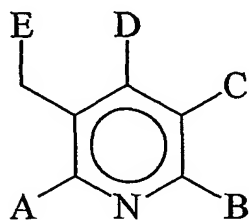
Ein erster Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zum Färben von Keratinfasern, insbesondere dem menschlichen Haar, bei dem

- gewünschtenfalls ein Vorbehandlungsmittel M1 auf die Faser aufgebracht wird, dann
- ein Färbemittel M2 auf der Faser zur Anwendung kommt, das gegebenenfalls unmittelbar vor dem Auftragen auf die Faser aus:

einer Komponente M2a, enthaltend mindestens ein Oxidationsfarbstoff-Vorprodukt vom Entwickler-Typ und/oder ein Indol- und/oder Indolinderivat und

einer Komponente M2b, enthaltend ein Oxidationsmittel und/oder ein Enzym

gemischt wird, wobei gewünschtenfalls den einzelnen Mitteln M2a oder M2b vor der Mischung oder der Mischung M2 ein weiteres Mittel M3 zugegeben wird und dieses Färbemittel M2 nach einer Zeit von 5-30 Minuten von der Faser abgespült wird, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eines der Mittel M1, M2a, M2b oder M3 mindestens eine Verbindung gemäß Formel (I),



(I)

wobei

- A und B stehen unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Monohydroxyalkylgruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Oligohydroxyalkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Aminoalkylgruppe, eine Gruppe -OR oder eine Gruppe -NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>, in der R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Monohydroxyalkylgruppe stehen, oder R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> zusammen mit dem Stickstoffatom einen gesättigten Ring bilden,
- C steht für eine Gruppe -OR, -NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>, -OP(O)(OR<sup>3</sup>)<sub>2</sub>, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Monohydroxyalkylgruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Oligohydroxyalkylgruppe oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe,
- D steht für eine Hydroxygruppe, eine Carboxygruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkoxy-carbonylgruppe, einen Formylrest, eine Gruppe -CH<sub>2</sub>OR oder eine Gruppe -CH<sub>2</sub>-NR<sub>2</sub>,

- E steht für eine Gruppe -OR, -OP(O)(OR<sup>3</sup>)<sub>2</sub>, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Monohydroxyalkylgruppe oder eine C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Oligohydroxyalkylgruppe,

wobei

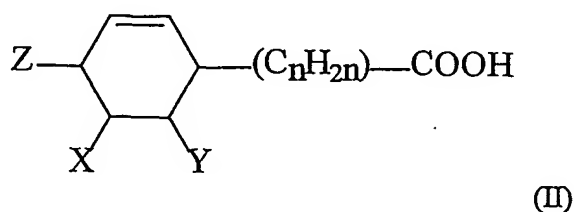
- R jeweils steht für Wasserstoff, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Acylgruppe, eine Hydroxy-C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub>-acylgruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Carboxyacylgruppe, eine C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Oligocarboxyacylgruppe, eine Oligocarboxy-monohydroxy-C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-acylgruppe, eine Oligocarboxy-oligohydroxy-C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-acylgruppe, eine C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Monohydroxyalkylgruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Oligohydroxyalkylgruppe, eine Arylgruppe, welche eine Hydroxy-, Nitro- oder Aminogruppe enthalten kann, einen heteroaromatischen Rest oder eine Gruppe -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>, in der R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> wie oben definiert sind,
- R<sup>3</sup> jeweils steht für Wasserstoff oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkylgruppe,

oder eines der entsprechenden physiologisch verträglichen Salze enthält.

Beispiele für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppen in den erfindungsgemäßen Verbindungen sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl und tert-Butyl. Bevorzugte Alkylgruppen sind Methyl und Ethyl, Methyl ist eine besonders bevorzugte Alkylgruppe. Bevorzugte C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkylgruppen sind Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl. Cyclohexyl und Cyclopentyl sind besonders bevorzugte Gruppen. Bevorzugte C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Monohydroxyalkylgruppen sind die Gruppen Hydroxymethyl, 2-Hydroxyethyl, 3-Hydroxypropyl oder 4-Hydroxybutyl; Hydroxymethyl und 2-Hydroxyethyl sind besonders bevorzugte Monohydroxyalkylgruppen. Eine bevorzugte C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Oligohydroxyalkylgruppe ist die 1,2-Dihydroxyethylgruppe. Bevorzugte C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Acylgruppen sind beispielsweise Acetyl, Propionyl, Butyryl, Valeryl, Capryl, Lauryl, Myristyl, Palmityl, Stearyl, Linolyl, Behenyl. Beispiele für eine Hydroxy-C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub>-acylgruppe sind Salicylsäure oder Milchsäure. Bevorzugte C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Carboxyacylgruppen leiten sich beispielsweise ab von der Malonsäure, Bernsteinsäure oder Adipinsäure. Ein Beispiel für eine bevorzugte C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Oligocarboxyacylgruppe ist die Glycerinsäure. Eine bevorzugte eine Oligocarboxy-monohydroxy-C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-acylgruppe leitet sich z.B. von der

Zitronensäure oder Äpfelsäure ab. Bevorzugte Oligocarboxy-oligohydroxy- $C_3$ - $C_{10}$ -acylgruppen sind z.B. abgeleitet aus Weinsäure. Als Halogensubstituenten eignen sich erfindungsgemäß bevorzugt Fluor, Chlor, Brom und Iod, besonders bevorzugt sind Chlor und Brom. Unter physiologisch verträglichen Salzen werden Salze anorganischer oder organischer Säuren, z. B. Hydrochloride, Sulfate oder Hydrobromide, verstanden. Die weiteren verwendeten Begriffe leiten sich erfindungsgemäß von den hier gegebenen Definitionen ab.

Die Ester-Derivate der Verbindungen gemäß Formel (I) weisen auch physiologische und die Haarstruktur verbessernde Eigenschaften auf. Dies gilt insbesondere für die Ester des Pyridoxins, die durch Hydrolyse in das Pyridoxin übergehen können. Darüber hinaus erlangen die Esterderivate eine verbesserte Lipidlöslichkeit verglichen mit den nicht veresterten Derivaten. Weitere Beispiele für Carbonsäure-Esterderivate des Pyridoxins leiten sich ab von den Carbonsäuren wie Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Isobuttersäure, Valeriansäure, Isovaleriansäure, Pivalinsäure, Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Glycerinsäure, Glyoxylsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Propiolsäure, Crotonsäure, Isocrotonsäure, Elaidinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Muconsäure, Citraconsäure, Mesaconsäure, Camphersäure, Benzoessäure, o,m,p-Phthalsäure, Naphthoesäure, Toluoylsäure, Hydratropasäure, Atropasäure, Zimtsäure, Isonicotinsäure, Nicotinsäure, Bicarbaminsäure, 4,4'-Dicyano-6,6'-binicotinsäure, 8-Carbamoyloctansäure, 1,2,4-Pentantricarbonsäure, 2-Pyrrolcarbonsäure, 1,2,4,6,7-Naphthalinpentaessigsäure, Malonaldehydsäure, 4-Hydroxy-phthalamidsäure, 1-Pyrazolcarbonsäure, Gallussäure oder Propantricarbonsäure, sowie von den Dicarbonsäuren ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet wird durch Verbindungen der allgemeinen Formel (II),



in der Z steht für eine lineare oder verzweigte Alkyl- oder Alkenylgruppe mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen, n für eine Zahl von 4 bis 12 sowie eine der beiden Gruppen X und Y



für eine COOH-Gruppe und die andere für Wasserstoff oder einen Methyl- oder Ethylrest, Dicarbonsäuren der allgemeinen Formel (II), die zusätzlich noch 1 bis 3 Methyl- oder Ethylsubstituenten am Cyclohexenring tragen sowie Dicarbonsäuren, die aus den Dicarbonsäuren gemäß Formel (II) formal durch Anlagerung eines Moleküls Wasser an die Doppelbindung im Cyclohexenring entstehen.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, in denen eine der beiden Gruppen A oder B für Wasserstoff steht.

Bevorzugt werden Verbindungen der Formel I, in denen eine der beiden Gruppen A oder B Wasserstoff und die andere Gruppe eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe ist.

Ebenfalls bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, bei denen C für eine Hydroxygruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Monohydroxyalkylgruppe oder eine C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Oligohydroxyalkylgruppe steht.

Die Verbindungen der Formel I werden erfindungsgemäß bevorzugt, in denen D für eine Hydroxymethylgruppe, eine Hydroxygruppe, eine Carboxygruppe oder einen Formylrest steht.

Ferner sind Verbindungen der Formel I bevorzugt, in denen E eine Hydroxygruppe oder eine Gruppe -OP(O)(OH)<sub>2</sub> ist.

Eine besonders bevorzugte Verbindung nach Formel I ist Pyridoxin.

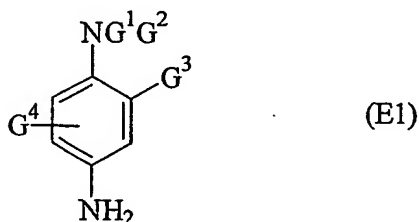
Verbindungen nach Formel (I), wie z.B. Pyridoxal, Pyridoxal-5-Phosphonsäure, Pyridoxamin, Pyridoxin und 3-Hydroxy-5-hydroxymethyl-2-methyl-pyridin-4-carbonsäure sind käuflich zu erwerben.

Ein zweiter Gegenstand der Erfindung ist ein Mittel zur Verwendung in einem Verfahren zur Färbung von Keratinfasern, insbesondere dem menschlichen Haar, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens eine Verbindung gemäß Formel (I) oder eines der

entsprechenden physiologisch verträglichen Salze, bevorzugt in einer Menge von 01.-5 Gew.% bezogen auf das Mittel, enthält. Dieses Mittel fungiert als Vorbehandlungsmittel M1 in dem erfindungsgemäßen Verfahren. Bei Anwendung des Mittels M1 ist eine Einwirkungszeit von 1-30 Minuten bevorzugt.

Ein dritter Gegenstand der Erfindung ist ein Mittel zum Färben von Keratinfasern, insbesondere dem menschlichen Haar, enthaltend in einer ersten Ausführungsform mindestens je ein Oxidationsfarbstoff-Vorprodukt vom Entwickler-Typ, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich mindestens eine Verbindung der Formel (I) oder eines der entsprechenden physiologisch verträglichen Salze enthält. Diese Mittel können gegebenenfalls mindestens ein Oxidationsfarbstoff-Vorprodukt vom Kuppler-Typ enthalten.

Es kann erfindungsgemäß bevorzugt sein, als Entwicklerkomponente ein p-Phenylendiaminderivat oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze einzusetzen. Besonders bevorzugt sind p-Phenylendiaminderivate der Formel (E1)



wobei

- G¹ steht für ein Wasserstoffatom, einen C₁-C₄-Alkylrest, einen C₁-C₄-Monohydroxyalkylrest, einen C₂-C₄-Polyhydroxyalkylrest, einen (C₁-C₄)-Alkoxy-(C₁-C₄)-alkylrest, einen 4'-Aminophenylrest oder einen C₁-C₄-Alkylrest, der mit einer stickstoffhaltigen Gruppe, einem Phenyl- oder einem 4'-Aminophenylrest substituiert ist,
- G² steht für ein Wasserstoffatom, einen C₁-C₄-Alkylrest, einen C₁-C₄-Monohydroxyalkylrest, einen C₂-C₄-Polyhydroxyalkylrest, einen (C₁-C₄)-Alkoxy-(C₁-

- C<sub>4</sub>)-alkylrest oder einen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylrest, der mit einer stickstoffhaltigen Gruppe substituiert ist,
- G<sup>3</sup> steht für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, wie ein Chlor-, Brom-, Iod- oder Fluoratom, einen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylrest, einen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Monohydroxyalkylrest, einen C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Polyhydroxyalkylrest, einen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkoxyrest, einen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Acetylaminoalkoxyrest, einen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Mesylaminoalkoxyrest oder einen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Carbamoylaminoalkoxyrest,
  - G<sup>4</sup> steht für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder einen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylrest oder
  - wenn G<sup>3</sup> und G<sup>4</sup> in ortho-Stellung zueinander stehen, können sie gemeinsam eine verbrückende  $\alpha,\omega$ -Alkylendioxygruppe, wie beispielsweise einen Ethylendioxygruppe bilden.

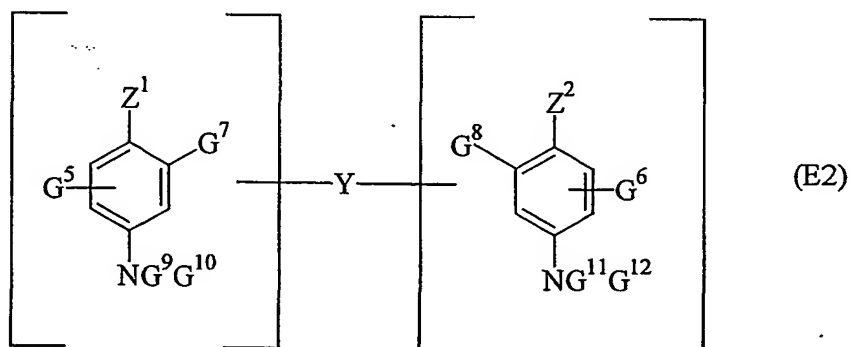
Ein Beispiel für eine bevorzugte C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Polyhydroxyalkylgruppe ist die  $\alpha,\beta$ -Dihydroxyethylgruppe. Beispiele für stickstoffhaltige Gruppen der Formel (E1) sind insbesondere die Aminogruppen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Monoalkylaminogruppen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Dialkylaminogruppen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Trialkylammoniumgruppen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Monohydroxyalkylaminogruppen, Imidazolinium und Ammonium.

Besonders bevorzugte p-Phenylendiamine der Formel (E1) sind ausgewählt aus p-Phenylendiamin, p-Toluyldiamin, 2-Chlor-p-phenylendiamin, 2,3-Dimethyl-p-phenylendiamin, 2,6-Dimethyl-p-phenylendiamin, 2,6-Diethyl-p-phenylendiamin, 2,5-Dimethyl-p-phenylendiamin, N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin, N,N-Diethyl-p-phenylendiamin, N,N-Dipropyl-p-phenylendiamin, 4-Amino-3-methyl-(N,N-diethyl)-anilin, N,N-Bis-( $\beta$ -hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 4-N,N-Bis-( $\beta$ -hydroxyethyl)amino-2-methylanilin, 4-N,N-Bis-( $\beta$ -Hydroxyethyl)amino-2-chloranilin, 2-( $\beta$ -Hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2-Fluor-p-phenylendiamin, 2-Isopropyl-p-phenylendiamin, N-( $\beta$ -Hydroxypropyl)-p-phenylendiamin, 2-Hydroxymethyl-p-phenylendiamin, N,N-Dimethyl-3-methyl-p-phenylendiamin, N,N-(Ethyl, $\beta$ -hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, N-( $\beta,\gamma$ -Dihydroxypropyl)-p-phenylendiamin, N-(4'-Aminophenyl)-p-phenylendiamin, N-Phenyl-p-phenylendiamin, 2-( $\beta$ -Hydroxyethoxy)-p-phenylendiamin, 2-( $\beta$ -Acetylaminoethoxy)-p-phenylendiamin, N-( $\beta$ -Methoxyethyl)-p-phenylendiamin und 5,8-Diaminobenzo-1,4-dioxan sowie ihren physiologisch verträglichen Salzen.

Erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugte p-Phenylendiaminderivate der Formel (E1) sind p-Phenylendiamin, p-Toluylendiamin, 2-(β-Hydroxyethyl)-p-phenylendiamin und N,N-Bis-(β-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin.

Es kann erfindungsgemäß weiterhin bevorzugt sein, als Entwicklerkomponente Verbindungen einzusetzen, die mindestens zwei aromatische Kerne enthalten, die mit Amino- und/oder Hydroxylgruppen substituiert sind.

Unter den zweikernigen Entwicklerkomponenten, die in den Färbezusammensetzungen gemäß der Erfindung verwendet werden können, kann man insbesondere die Verbindungen nennen, die der folgenden Formel (E2) entsprechen, sowie ihre physiologisch verträglichen Salze:



wobei:

- $Z^1$  und  $Z^2$  stehen unabhängig voneinander für einen Hydroxyl- oder  $\text{NH}_2$ -Rest, das gegebenenfalls durch einen  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkylrest, durch einen  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Monohydroxyalkylrest und/oder durch eine Verbrückung Y substituiert ist oder das gegebenenfalls Teil eines verbrückenden Ringsystems ist,
- die Verbrückung Y steht für eine Alkylengruppe mit 1 bis 14 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise eine lineare oder verzweigte Alkylenkette oder einen Alkylenring, die von einer oder mehreren stickstoffhaltigen Gruppen und/oder einem oder mehreren Heteroatomen wie Sauerstoff-, Schwefel- oder Stickstoffatomen unterbrochen oder beendet sein kann und eventuell durch einen oder mehrere Hydroxyl- oder  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -Alkoxyreste substituiert sein kann, oder eine direkte Bindung,

- $G^5$  und  $G^6$  stehen unabhängig voneinander für ein Wasserstoff- oder Halogenatom, einen  $C_1$ - $C_4$ -Alkylrest, einen  $C_1$ - $C_4$ -Monohydroxyalkylrest, einen  $C_2$ - $C_4$ -Polyhydroxyalkylrest, einen  $C_1$ - $C_4$ -Aminoalkylrest oder eine direkte Verbindung zur Verbrückung Y,
- $G^7$ ,  $G^8$ ,  $G^9$ ,  $G^{10}$ ,  $G^{11}$  und  $G^{12}$  stehen unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, eine direkte Bindung zur Verbrückung Y oder einen  $C_1$ - $C_4$ -Alkylrest,

mit den Maßgaben, daß

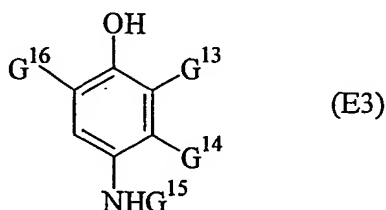
- die Verbindungen der Formel (E2) nur eine Verbrückung Y pro Molekül enthalten und
- die Verbindungen der Formel (E2) mindestens eine Aminogruppe enthalten, die mindestens ein Wasserstoffatom trägt.

Die in Formel (E2) verwendeten Substituenten sind erfindungsgemäß analog zu den obigen Ausführungen definiert.

Bevorzugte zweikernige Entwicklerkomponenten der Formel (E2) sind insbesondere: N,N'-Bis-( $\beta$ -hydroxyethyl)-N,N'-bis-(4'-aminophenyl)-1,3-diamino-propan-2-ol, N,N'-Bis-( $\beta$ -hydroxyethyl)-N,N'-bis-(4'-aminophenyl)-ethylendiamin, N,N'-Bis-(4-aminophenyl)-tetra-methylendiamin, N,N'-Bis-( $\beta$ -hydroxyethyl)-N,N'-bis-(4-aminophenyl)-tetramethylendiamin, N,N'-Bis-(4-methyl-aminophenyl)-tetramethylendiamin, N,N'-Bis-(ethyl)-N,N'-bis-(4'-amino-3'-methylphenyl)-ethylendiamin, Bis-(2-hydroxy-5-aminophenyl)-methan, 1,4-Bis-(4'-aminophenyl)-diazacycloheptan, N,N'-Bis-(2-hydroxy-5-aminobenzyl)-piperazin, N-(4'-Aminophenyl)-p-phenylendiamin und 1,10-Bis-(2',5'-diaminophenyl)-1,4,7,10-tetraoxadecan und ihre physiologisch verträglichen Salze.

Ganz besonders bevorzugte zweikernige Entwicklerkomponenten der Formel (E2) sind N,N'-Bis-( $\beta$ -hydroxyethyl)-N,N'-bis-(4'-aminophenyl)-1,3-diamino-propan-2-ol, Bis-(2-hydroxy-5-aminophenyl)-methan, N,N'-Bis-(4'-aminophenyl)-1,4-diazacycloheptan und 1,10-Bis-(2',5'-diaminophenyl)-1,4,7,10-tetraoxadecan oder eines ihrer physiologisch verträglichen Salze.

Weiterhin kann es erfindungsgemäß bevorzugt sein, als Entwicklerkomponente ein p-Aminophenolderivat oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze einzusetzen. Besonders bevorzugt sind p-Aminophenolderivate der Formel (E3)



wobei

- G<sup>13</sup> steht für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, einen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylrest, einen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Monohydroxyalkylrest, einen C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Polyhydroxyalkylrest, einen (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkylrest, einen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Aminoalkylrest, einen Hydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkylaminorest, einen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkoxyrest, einen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkyl-(C<sub>1</sub>-bis C<sub>4</sub>)-aminoalkylrest oder einen (Di-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino)-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkylrest, und
- G<sup>14</sup> steht für ein Wasserstoff- oder Halogenatom, einen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylrest, einen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylrest, einen C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Polyhydroxyalkylrest, einen (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkylrest, einen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Aminoalkylrest oder einen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Cyanoalkylrest,
- G<sup>15</sup> steht für Wasserstoff, einen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylrest, einen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylrest, einen C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Polyhydroxyalkylrest, einen Phenylrest oder einen Benzylrest, und
- G<sup>16</sup> steht für Wasserstoff oder ein Halogenatom.

Die in Formel (E3) verwendeten Substituenten sind erfindungsgemäß analog zu den obigen Ausführungen definiert.



Bevorzugte p-Aminophenole der Formel (E3) sind insbesondere p-Aminophenol, N-Methyl-p-Aminophenol, 4-Amino-3-methylphenol, 4-Amino-3-fluorphenol, 2-Hydroxymethylamino-4-aminophenol, 4-Amino-3-hydroxymethylphenol, 4-Amino-2-(2-hydroxyethoxy)phenol, 4-Amino-2-methylphenol, 4-Amino-2-hydroxymethylphenol, 4-Amino-2-methoxymethylphenol, 4-Amino-2-aminomethylphenol, 4-Amino-2-(β-hydroxyethyl-aminomethyl)phenol, 4-Amino-2-fluorphenol, 4-Amino-2-chlorphenol, 2,6-

Dichlor-4-aminophenol, 4-Amino-2-((diethylamino)methyl)phenol sowie ihre physiologisch verträglichen Salze.

Ganz besonders bevorzugte Verbindungen der Formel (E3) sind p-Aminophenol, 4-Amino-3-methylphenol, 4-Amino-2-aminomethylphenol und 4-Amino-2-((diethylamino)methyl)phenol.

Ferner kann die Entwicklerkomponente ausgewählt sein aus o-Aminophenol und seinen Derivaten, wie beispielsweise 2-Amino-4-methylphenol oder 2-Amino-4-chlorphenol.

Weiterhin kann die Entwicklerkomponente ausgewählt sein aus heterocyclischen Entwicklerkomponenten, wie beispielsweise den Pyridin-, Pyrimidin-, Pyrazol-, Pyrazol-Pyrimidin-Derivaten und ihren physiologisch verträglichen Salzen. Bevorzugt werden erfindungsgemäß Pyrimidin oder Pyrazolderivate.

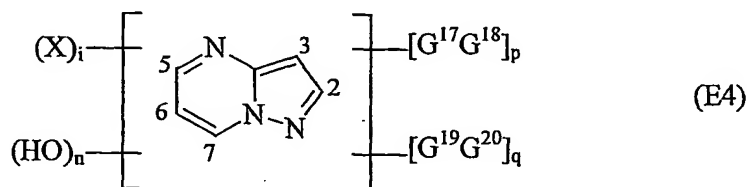
Bevorzugte Pyrimidin-Derivate sind insbesondere die Verbindungen, die im deutschen Patent DE 2 359 399, der japanischen Offenlegungsschrift JP 02019576 A2 oder in der Offenlegungsschrift WO 96/15765 beschrieben werden, wie 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, 2-Dimethylamino-4,5,6-triaminopyrimidin, 2,4-Dihydroxy-5,6-diaminopyrimidin und 2,5,6-Triaminopyrimidin.

Bevorzugte Pyrazol-Derivate sind insbesondere die Verbindungen, die in den Patenten DE 3 843 892, DE 4 133 957 und Patentanmeldungen WO 94/08969, WO 94/08970, EP-740931 und DE 195 43 988 beschrieben werden, wie 4,5-Diamino-1-methylpyrazol, 4,5-Diamino-1-( $\beta$ -hydroxyethyl)-pyrazol, 3,4-Diaminopyrazol, 4,5-Diamino-1-(4'-chlorobenzyl)-pyrazol, 4,5-Diamino-1,3-dimethylpyrazol, 4,5-Diamino-3-methyl-1-phenylpyrazol, 4,5-Diamino-1-methyl-3-phenylpyrazol, 4-Amino-1,3-dimethyl-5-hydrazinopyrazol, 1-Benzyl-4,5-diamino-3-methylpyrazol, 4,5-Diamino-3-tert.-butyl-1-methylpyrazol, 4,5-Diamino-1-tert.-butyl-3-methylpyrazol, 4,5-Diamino-1-( $\beta$ -hydroxyethyl)-3-methylpyrazol, 4,5-Diamino-1-ethyl-3-methylpyrazol, 4,5-Diamino-1-ethyl-3-(4'-methoxyphenyl)-pyrazol, 4,5-Diamino-1-ethyl-3-hydroxymethylpyrazol, 4,5-

Diamino-3-hydroxymethyl-1-methylpyrazol, 4,5-Diamino-3-hydroxymethyl-1-isopropylpyrazol, 4,5-Diamino-3-methyl-1-isopropylpyrazol, 4-Amino-5-(2'-aminoethyl)amino-1,3-dimethylpyrazol, 3,4,5-Triaminopyrazol, 1-Methyl-3,4,5-triaminopyrazol, 3,5-Diamino-1-methyl-4-methylaminopyrazol und 3,5-Diamino-4(β-hydroxyethyl)amino-1-methylpyrazol.

Bevorzugte Pyridin-Derivate sind insbesondere die Verbindungen, die in den Patenten GB 1 026 978 und GB 1 153 196 beschrieben werden, wie 2,5-Diamino-pyridin, 2-(4-Methoxyphenyl)amino-3-amino-pyridin, 2,3-Diamino-6-methoxy-pyridin, 2-(β-Methoxyethyl)amino-3-amino-6-methoxy-pyridin und 3,4-Diamino-pyridin.

Bevorzugte Pyrazol-Pyrimidin-Derivate sind insbesondere die Derivate des Pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin der folgenden Formel (E4) und dessen tautomeren Formen, sofern ein tautomeres Gleichgewicht besteht:



wobei:

- $\text{G}^{17}$ ,  $\text{G}^{18}$ ,  $\text{G}^{19}$  und  $\text{G}^{20}$  unabhängig voneinander stehen für ein Wasserstoffatom, einen  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkylrest, einen Aryl-Rest, einen  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Hydroxyalkylrest, einen  $\text{C}_2$ - $\text{C}_4$ -Polyhydroxyalkylrest, einen  $(\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ )-Alkoxy- $(\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ )-alkylrest, einen  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Aminoalkylrest, das gegebenenfalls durch einen Acetyl-Ureid- oder Sulfonyl-Rest geschützt sein kann, einen  $(\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ )-Alkylamino- $(\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ )-alkylrest, einen Di- $[(\text{C}_1$ - $\text{C}_4)$ -alkyl]- $(\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ )-aminoalkylrest, wobei die Dialkyl-Reste gegebenenfalls einen Kohlenstoffzyklus oder einen Heterozyklus mit 5 oder 6 Kettengliedern bilden, einen  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Hydroxyalkyl- oder einen Di- $(\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ )-[Hydroxyalkyl]- $(\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ )-aminoalkylrest,
- die X-Reste stehen unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, einen  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkylrest, einen Aryl-Rest, einen  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Hydroxyalkylrest, einen  $\text{C}_2$ - $\text{C}_4$ -Polyhydroxyalkylrest, einen  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Aminoalkylrest, einen  $(\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ )-Alkylamino- $(\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ )-alkylrest, einen Di- $[(\text{C}_1$ - $\text{C}_4)$ alkyl]- $(\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ )-aminoalkylrest, wobei die Dialkyl-



Reste gegebenenfalls einen Kohlenstoffzyklus oder einen Heterozyklus mit 5 oder 6 Kettengliedern bilden, einen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkyl- oder einen Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-hydroxyalkyl)-aminoalkylrest, einen Aminorest, einen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl- oder Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-hydroxyalkyl)-aminorest, ein Halogenatom, eine Carboxylsäuregruppe oder eine Sulfonsäuregruppe,

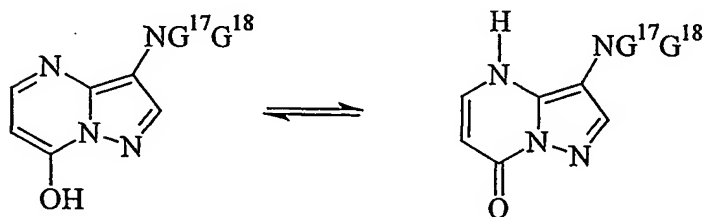
- i hat den Wert 0, 1, 2 oder 3,
- p hat den Wert 0 oder 1,
- q hat den Wert 0 oder 1 und
- n hat den Wert 0 oder 1,

mit der Maßgabe, daß

- die Summe aus p + q ungleich 0 ist,
- wenn p + q gleich 2 ist, n den Wert 0 hat, und die Gruppen NG<sup>17</sup>G<sup>18</sup> und NG<sup>19</sup>G<sup>20</sup> belegen die Positionen (2,3); (5,6); (6,7); (3,5) oder (3,7);
- wenn p + q gleich 1 ist, n den Wert 1 hat, und die Gruppen NG<sup>17</sup>G<sup>18</sup> (oder NG<sup>19</sup>G<sup>20</sup>) und die Gruppe OH belegen die Positionen (2,3); (5,6); (6,7); (3,5) oder (3,7);

Die in Formel (E4) verwendeten Substituenten sind erfindungsgemäß analog zu den obigen Ausführungen definiert.

Wenn das Pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin der obenstehenden Formel (E4) eine Hydroxygruppe an einer der Positionen 2, 5 oder 7 des Ringsystems enthält, besteht ein tautomeres Gleichgewicht, das zum Beispiel im folgenden Schema dargestellt wird:



Unter den Pyrazol-[1,5-a]-pyrimidinen der obenstehenden Formel (E4) kann man insbesondere nennen:

- Pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-3,7-diamin;

- 2,5-Dimethyl pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-3,7-diamin;
- Pyrazol-(1,5-a)-pyrimidin-3,5-diamin;
- 2,7-Dimethyl pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-3,5-diamin;
- 3-Amino pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol;
- 3-Amino pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-5-ol;
- 2-(3-Amino pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamino)-ethanol;
- 2-(7-Amino pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamino)-ethanol;
- 2-[(3-Amino pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-7-yl)-(2-hydroxy-ethyl)-amino]-ethanol;
- 2-[(7-Amino pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-3-yl)-(2-hydroxy-ethyl)-amino]-ethanol;
- 5,6-Dimethyl pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-3,7-diamin;
- 2,6-Dimethyl pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-3,7-diamin;
- 2,5, N7, N7-Tetramethyl pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-3,7-diamin;

sowie ihre physiologisch verträglichen Salze und ihre tautomeren Formen, wenn ein tautomeres Gleichgewicht vorhanden ist.

Die Pyrazol-[1,5-a]-pyrimidine der obenstehenden Formel (E4) können wie in der Literatur beschrieben durch Zyklisierung ausgehend von einem Aminopyrazol oder von Hydrazin hergestellt werden.

Erfindungsgemäß bevorzugte Entwicklerkomponenten sind Derivate des p-Phenylendiamins, Derivate des Pyrimidins, Derivate des Pyrazols und des p-Aminophenols.

Besonders bevorzugte Entwicklerkomponenten sind erfindungsgemäß p-Phenylendiamin, p-Toluyldiamin, 2-( $\beta$ -Hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, N,N-Bis-( $\beta$ -hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, 2-Dimethylamino-4,5,6-triaminopyrimidin, 2,4-Dihydroxy-5,6-diaminopyrimidin, 2,5,6-Triaminopyrimidin, 4,5-Diamino-1-methylpyrazol, 4,5-Diamino-1-( $\beta$ -hydroxyethyl)-pyrazol, 3,4-Diaminopyrazol, 4,5-Diamino-1-(4'-chlorobenzyl)-pyrazol, 4,5-Diamino-1,3-dimethylpyrazol, 4,5-Diamino-3-methyl-1-phenylpyrazol, 4,5-Diamino-1-methyl-3-phenylpyrazol, 4-Amino-1,3-dimethyl-5-hydrazinopyrazol, 1-Benzyl-4,5-diamino-3-methylpyrazol, 4,5-Diamino-3-tert.-butyl-1-

methylpyrazol, 4,5-Diamino-1-tert.-butyl-3-methylpyrazol, 4,5-Diamino-1-( $\beta$ -hydroxyethyl)-3-methylpyrazol, 4,5-Diamino-1-ethyl-3-methylpyrazol, 4,5-Diamino-1-ethyl-3-(4'-methoxyphenyl)-pyrazol, 4,5-Diamino-1-ethyl-3-hydroxymethylpyrazol, 4,5-Diamino-3-hydroxymethyl-1-methylpyrazol, 4,5-Diamino-3-hydroxymethyl-1-isopropylpyrazol, 4,5-Diamino-3-methyl-1-isopropylpyrazol, 4-Amino-5-(2'-aminoethyl)amino-1,3-dimethylpyrazol, 3,4,5-Triaminopyrazol, 1-Methyl-3,4,5-triaminopyrazol, 3,5-Diamino-1-methyl-4-methylaminopyrazol und 3,5-Diamino-4( $\beta$ -hydroxyethyl)amino-1-methylpyrazol, p-Aminophenol, 4-Amino-3-methylphenol, 4-Amino-3-fluorphenol, 4-Amino-2-aminomethylphenol und 4-Amino-2-((diethylamino)methyl)phenol.

Ganz besonders bevorzugte Entwicklerkomponenten sind erfindungsgemäß p-Phenylendiamin, p-Toluyldiamin, 2-( $\beta$ -Hydroxyethyl)-p-phenylendiamin und N,N-Bis-( $\beta$ -hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 4,5-Diamino-1-( $\beta$ -hydroxyethyl)-pyrazol, 4-Amino-3-methylphenol und 4-Amino-2-aminomethylphenol

Als Kupplerkomponenten werden erfindungsgemäß insbesondere m-Phenylendiaminderivate, Naphthole, Resorcin und Resorcinderivate, Pyrazolone, und m-Aminophenole verwendet.

Erfindungsgemäß bevorzugte Kupplerkomponenten sind

- m-Aminophenol und dessen Derivate wie beispielsweise 5-Amino-2-methylphenol, N-Cyclopentyl-3-aminophenol, 3-Amino-2-chlor-6-methylphenol, 2-Hydroxy-4-aminophenoxyethanol, 2,6-Dimethyl-3-aminophenol, 3-Trifluoracetyl-amino-2-chlor-6-methylphenol, 5-Amino-4-chlor-2-methylphenol, 5-Amino-4-methoxy-2-methylphenol, 5-(2'-Hydroxyethyl)-amino-2-methylphenol, 3-(Diethylamino)-phenol, N-Cyclopentyl-3-aminophenol, 1,3-Dihydroxy-5-(methylamino)-benzol, 3-Ethylamino-4-methylphenol und 2,4-Dichlor-3-aminophenol,
- o-Aminophenol und dessen Derivate,
- m-Diaminobenzol und dessen Derivate wie beispielsweise 2,4-Diaminophenoxyethanol, 1,3-Bis-(2',4'-diaminophenoxy)propan, 1-Methoxy-2-amino-4-(2'-hydroxyethylamino)-benzol, 1,3-Bis-(2',4'-diaminophenyl)propan, 2,6-

Bis-(2'-hydroxyethylamino)-1-methylbenzol und 1-Amino-3-bis-(2'-hydroxyethyl)-aminobenzol,

- o-Diaminobenzol und dessen Derivate wie beispielsweise 3,4-Diaminobenzoessäure und 2,3-Diamino-1-methylbenzol,
- Di- beziehungsweise Trihydroxybenzolderivate wie beispielsweise Resorcin, Resorcinmonomethylether, 2-Methylresorcin, 5-Methylresorcin, 2,5-Dimethylresorcin, 2-Chlorresorcin, 4-Chlorresorcin, Pyrogallol und 1,2,4-Trihydroxybenzol,
- Pyridinderivate wie beispielsweise 2,6-Dihydroxypyridin, 2-Amino-3-hydroxypyridin, 2-Amino-5-chlor-3-hydroxypyridin, 3-Amino-2-methylamino-6-methoxypyridin, 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin, 2,6-Dihydroxy-4-methylpyridin, 2,6-Diaminopyridin, 2,3-Diamino-6-methoxypyridin und 3,5-Diamino-2,6-dimethoxypyridin,
- Naphthalinderivate wie beispielsweise 1-Naphthol, 2-Methyl-1-naphthol, 2-Hydroxymethyl-1-naphthol, 2-Hydroxyethyl-1-naphthol, 1,5-Dihydroxynaphthalin, 1,6-Dihydroxynaphthalin, 1,7-Dihydroxynaphthalin, 1,8-Dihydroxynaphthalin, 2,7-Dihydroxynaphthalin und 2,3-Dihydroxynaphthalin,
- Morpholinderivate wie beispielsweise 6-Hydroxybenzomorpholin und 6-Aminobenzomorpholin,
- Chinoxalinderivate wie beispielsweise 6-Methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin,
- Pyrazolderivate wie beispielsweise 1-Phenyl-3-methylpyrazol-5-on,
- Indolderivate wie beispielsweise 4-Hydroxyindol, 6-Hydroxyindol und 7-Hydroxyindol,
- Pyrimidinderivate, wie beispielsweise 4,6-Diaminopyrimidin, 4-Amino-2,6-dihydroxypyrimidin, 2,4-Diamino-6-hydroxypyrimidin, 2,4,6-Trihydroxypyrimidin, 2-Amino-4-methylpyrimidin, 2-Amino-4-hydroxy-6-methylpyrimidin und 4,6-Dihydroxy-2-methylpyrimidin, oder
- Methylendioxybenzolderivate wie beispielsweise 1-Hydroxy-3,4-methylendioxybenzol, 1-Amino-3,4-methylendioxybenzol und 1-(2'-Hydroxyethyl)-amino-3,4-methylendioxybenzol,

Besonders bevorzugte Kupplerkomponenten sind 2-Amino-3-hydroxypyridin, 2-Amino-3-hydroxy-5-chlorpyridin, 3-Amino-2-methylamino-6-methoxy-pyridin, 3,5-Diamino-2,6-dimethoxypyridin, 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin, m-Phenylendiamin, 2,6-Bis-(2-hydroxyethylamino)-toluol, 3-Amino-2,4-dichlorphenol, 3-Amino-2-chlor-6-methylphenol, 5-Amino-4-chlor-2-methylphenol, 5-( $\beta$ -Hydroxyethyl)-amino-2-methylphenol, 5-Amino-2-methylphenol, 2-Methylresorcin, 2-(2',4'-Diaminophenoxy)ethanol, 1,3-Bis-(2',4'-diamino-phenoxy)propan, Resorcin, 4-Chlorresorcin, Resorcinmonomethylether, m-Aminophenol, 1,7-, 2,7- und 1,5-Dihydroxynaphthalin sowie 4-Hydroxyindol und 6-Hydroxyindol.

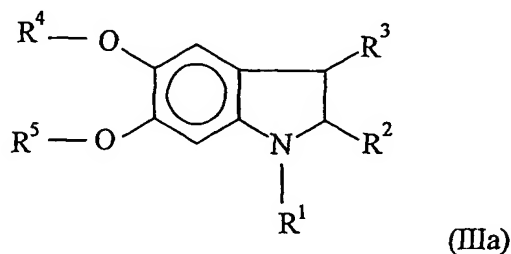
Die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel enthalten sowohl die Entwicklerkomponenten als auch die Kupplerkomponenten bevorzugt in einer Menge von 0,005 bis 10 Gew.-% vorzugsweise von 0,1 bis 5 Gew.-% jeweils bezogen auf das gesamte Oxidationsfärbemittel.

Dabei werden Entwicklerkomponenten und Kupplerkomponenten im allgemeinen in etwa molaren Mengen zueinander eingesetzt. Wenn sich auch der molare Einsatz als zweckmäßig erwiesen hat, so ist ein gewisser Überschuß einzelner Oxidationsfarbstoffvorprodukte nicht nachteilig, so daß Entwicklerkomponenten und Kupplerkomponenten in einem Mol-Verhältnis von 1:0,5 bis 1:3, insbesondere 1:1 bis 1:2, enthalten sein können.

In einer zweiten Ausführungsform wird ein Mittel zum Färben von Keratinfasern, insbesondere dem menschlichen Haar, beansprucht, enthaltend mindestens ein Indol- und/oder Indolinderivat, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Verbindung gemäß Formel (I) oder eines der entsprechenden physiologisch verträglichen Salze enthält.

Als Vorstufen naturanaloger Farbstoffe werden in dem erfindungsgemäßen Mittel der zweiten Ausführungsform bevorzugt Indole und/oder Indoline eingesetzt, die mindestens eine Hydroxy- oder Aminogruppe, bevorzugt als Substituent am Sechsring, aufweisen. Diese Gruppen können weitere Substituenten tragen, z. B. in Form einer Veretherung oder Veresterung der Hydroxygruppe oder eine Alkylierung der Aminogruppe.

Besonders gut als Vorstufen naturalogener Haarfarbstoffe geeignet sind Derivate des 5,6-Dihydroxyindolins der Formel (IIIa),



in der unabhängig voneinander

$R^1$  steht für Wasserstoff, eine  $C_1$ - $C_4$ -Alkylgruppe, eine  $C_3$ - $C_6$ -Cycloalkylgruppe, eine  $C_2$ - $C_4$ -Alkenylgruppe oder eine  $C_1$ - $C_4$ -Hydroxyalkylgruppe,

$R^2$  steht für Wasserstoff oder eine -COOH-Gruppe, wobei die -COOH-Gruppe auch als Salz mit einem physiologisch verträglichen Kation vorliegen kann,

$R^3$  steht für Wasserstoff oder eine  $C_1$ - $C_4$ -Alkylgruppe,

$R^4$  steht für Wasserstoff, eine  $C_1$ - $C_4$ -Alkylgruppe oder eine Gruppe -CO- $R^6$ , in der

$R^6$  steht für eine  $C_1$ - $C_4$ -Alkylgruppe, und

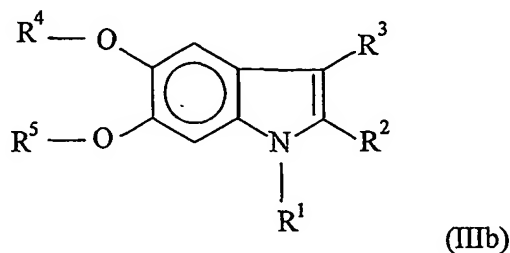
$R^5$  steht für eine der unter  $R^4$  genannten Gruppen,

sowie physiologisch verträgliche Salze dieser Verbindungen mit einer organischen oder anorganischen Säure.

Besonders bevorzugte Derivate des Indolins sind das 5,6-Dihydroxyindolin, N-Methyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Propyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Butyl-5,6-dihydroxyindolin, 5,6-Dihydroxyindolin-2-carbonsäure sowie das 6-Hydroxyindolin, das 6-Aminoindolin und das 4-Aminoindolin.

Besonders hervorzuheben sind innerhalb dieser Gruppe N-Methyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Propyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Butyl-5,6-dihydroxyindolin und insbesondere das 5,6-Dihydroxyindolin.

Als Vorstufen naturalogener Haarfarbstoffe hervorragend geeignet sind weiterhin Derivate des 5,6-Dihydroxyindols der Formel (IIIb),



in der unabhängig voneinander

$R^1$  steht für Wasserstoff, eine  $C_1$ - $C_4$ -Alkylgruppe, eine  $C_3$ - $C_6$ -Cycloalkylgruppe, eine  $C_2$ - $C_4$ -Alkenylgruppe oder eine  $C_1$ - $C_4$ -Hydroxyalkylgruppe,

$R^2$  steht für Wasserstoff oder eine -COOH-Gruppe, wobei die -COOH-Gruppe auch als Salz mit einem physiologisch verträglichen Kation vorliegen kann,

$R^3$  steht für Wasserstoff oder eine  $C_1$ - $C_4$ -Alkylgruppe,

$R^4$  steht für Wasserstoff, eine  $C_1$ - $C_4$ -Alkylgruppe oder eine Gruppe -CO- $R^6$ , in der

$R^6$  steht für eine  $C_1$ - $C_4$ -Alkylgruppe, und

$R^5$  steht für eine der unter  $R^4$  genannten Gruppen,

sowie physiologisch verträgliche Salze dieser Verbindungen mit einer organischen oder anorganischen Säure.

Besonders bevorzugte Derivate des Indols sind 5,6-Dihydroxyindol, N-Methyl-5,6-dihydroxyindol, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindol, N-Propyl-5,6-dihydroxyindol, N-Butyl-5,6-dihydroxyindol, 5,6-Dihydroxyindol-2-carbonsäure, 6-Hydroxyindol, 6-Aminoindol und 4-Aminoindol.

Innerhalb dieser Gruppe hervorzuheben sind N-Methyl-5,6-dihydroxyindol, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindol, N-Propyl-5,6-dihydroxyindol, N-Butyl-5,6-dihydroxyindol sowie insbesondere das 5,6-Dihydroxyindol.

Die Indolin- und Indol-Derivate können in den erfindungsgemäßen Färbemitteln sowohl als freie Basen als auch in Form ihrer physiologisch verträglichen Salze mit anorganischen oder organischen Säuren, z. B. der Hydrochloride, der Sulfate und Hydrobro-

mide, eingesetzt werden. Die Indol- oder Indolin-Derivate sind in diesen üblicherweise in Mengen von 0,05-10 Gew.-%, vorzugsweise 0,2-5 Gew.-% enthalten.

Insbesondere bei der Verwendung von Farbstoff-Vorstufen vom Indolin- oder Indol-Typ hat es sich als vorteilhaft erwiesen, als Alkalisierungsmittel eine Aminosäure und/oder ein Oligopeptid einzusetzen.

Fakultativ kann auch mindestens ein Oxidationsfarbstoff-Vorprodukt vom Entwickler-Typ enthalten sein. Die bevorzugten Entwickler und die davon eingesetzten Mengen entsprechen denen der ersten Ausführungsform.

In einer dritten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel der ersten und zweiten Ausführungsform zur weiteren Modifizierung der Farbnuancen neben den Oxidationsfarbstoff-Vorprodukten zusätzlich übliche direktziehende Farbstoffe.

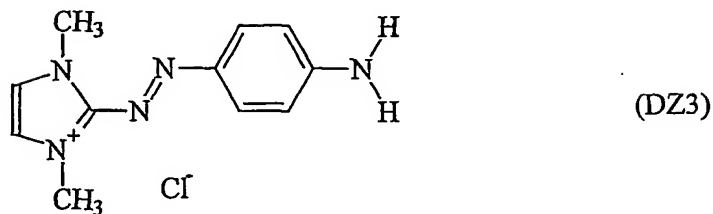
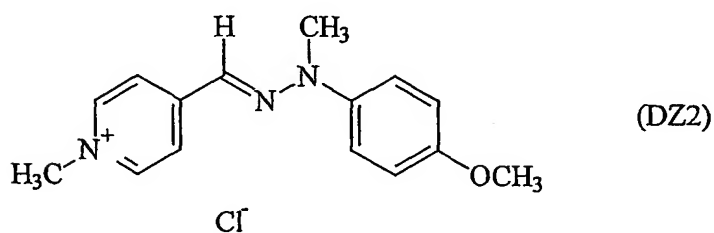
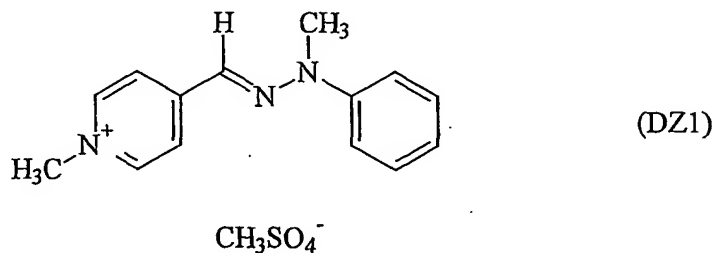
Direktziehende Farbstoffe sind üblicherweise Nitrophenylendiamine, Nitroaminophenole, Azofarbstoffe, Anthrachinone oder Indophenole. Bevorzugte direktziehende Farbstoffe sind die unter den internationalen Bezeichnungen bzw. Handelsnamen HC Yellow 2, HC Yellow 4, HC Yellow 5, HC Yellow 6, HC Yellow 12, HC Orange 1, Disperse Orange 3, HC Red 1, HC Red 3, HC Red 10, HC Red 11, HC Red 13, HC Red BN, HC Blue 2, HC Blue 12, Disperse Blue 3, HC Violet 1, Disperse Violet 1, Disperse Violet 4, Acid Violet 43, Disperse Black 9 und Acid Black 52 bekannten Verbindungen sowie 1,4-Diamino-2-nitrobenzol, 2-Amino-4-nitrophenol, 1,4-Bis-( $\beta$ -hydroxyethyl)-amino-2-nitrobenzol, 3-Nitro-4-( $\beta$ -hydroxyethyl)-aminophenol, 2-(2'-Hydroxyethyl)amino-4,6-dinitrophenol, 1-(2'-Hydroxyethyl)amino-4-methyl-2-nitrobenzol, 1-Amino-4-(2'-hydroxyethyl)-amino-5-chlor-2-nitrobenzol, 4-Amino-3-nitrophenol, 1-(2'-Ureidoethyl)amino-4-nitrobenzol, 4-Amino-2-nitrodiphenylamin-2'-carbonsäure, 6-Nitro-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin, 2-Hydroxy-1,4-naphthochinon, Pikraminsäure und deren Salze, 2-Amino-6-chloro-4-nitrophenol, 4-Ethylamino-3-nitrobenzoesäure und 2-Chloro-6-ethylamino-1-hydroxy-4-nitrobenzol.

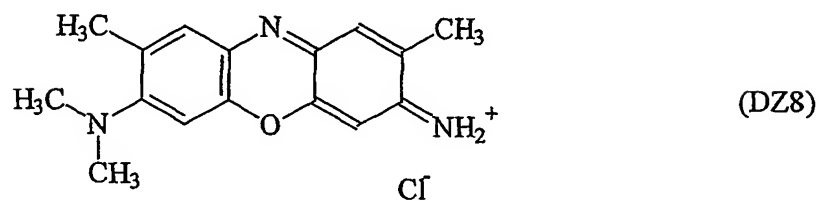
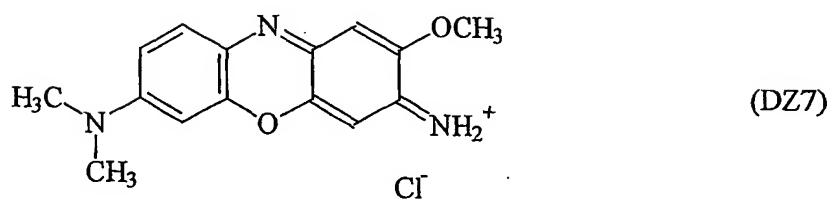
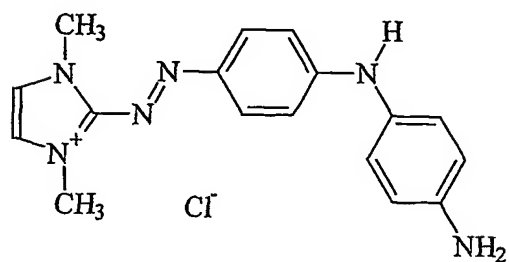
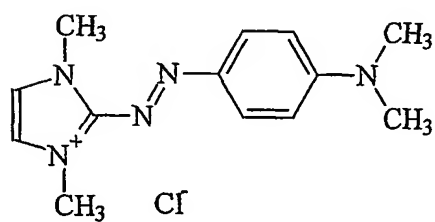
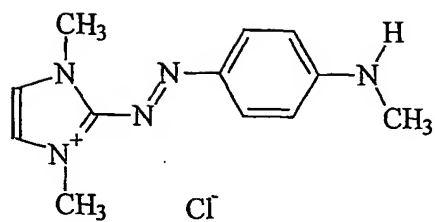


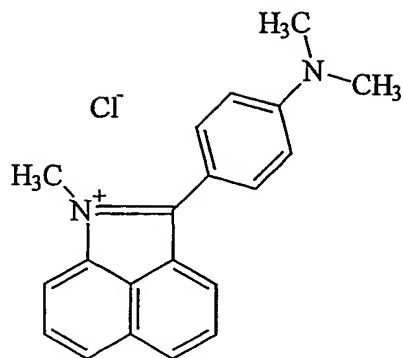
Ebenfalls als direktziehende Farbstoffe erfindungsgemäß einsetzbar sind kationische direktziehende Farbstoffe. Besonders bevorzugt sind dabei

- (a) kationische Triphenylmethanfarbstoffe, wie beispielsweise Basic Blue 7, Basic Blue 26, Basic Violet 2 und Basic Violet 14,
- (b) aromatischen Systeme, die mit einer quaternären Stickstoffgruppe substituiert sind, wie beispielsweise Basic Yellow 57, Basic Red 76, Basic Blue 99, Basic Brown 16 und Basic Brown 17, sowie
- (c) direktziehende Farbstoffe, die einen Heterocyclus enthalten, der mindestens ein quaternäres Stickstoffatom aufweist, wie sie beispielsweise in der EP-A2-998 908, auf die an dieser Stelle explizit Bezug genommen wird, in den Ansprüchen 6 bis 11 offenbart werden.

Bevorzugte kationische direktziehende Farbstoffe der Gruppe (c) sind insbesondere die folgenden Verbindungen:







(DZ9)

Die Verbindungen der Formeln (DZ1), (DZ3) und (DZ5) sind ganz besonders bevorzugte kationische direktziehende Farbstoffe der Gruppe (c). Die kationischen direktziehenden Farbstoffe, die unter dem Warenzeichen Arianor® vertrieben werden, sind erfindungsgemäß besonders bevorzugte direktziehende Farbstoffe.

Die erfindungsgemäßen Mittel gemäß dieser Ausführungsform enthalten die direktziehenden Farbstoffe bevorzugt in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Färbemittel.

Alle erfindungsgemäßen Färbemittel enthalten die erfindungsgemäßen Verbindungen gemäß Formel (I) bevorzugt in einer Menge von 0.05-5 Gew.%, insbesondere 0.1-1 Gew.%, bezogen auf das gesamte Mittel.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Zubereitungen auch in der Natur vorkommende Farbstoffe enthalten, wie sie beispielsweise in Henna rot, Henna neutral, Henna schwarz, Kamillenblüte, Sandelholz, schwarzen Tee, Faulbaumrinde, Salbei, Blauholz, Krappwurzel, Catechu, Sedre und Alkannawurzel enthalten sind.

Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten Farbstoffvorprodukte bevorzugt in einem geeigneten wäßrigen, alkoholischen oder wäßrig-alkoholischen Träger. Zum Zwecke der Haarfärbung sind solche Träger beispielsweise Cremes, Emulsionen, Gele oder auch tensidhaltige schäumende Lösungen, wie beispielsweise Shampoos, Schaumaerosole oder

andere Zubereitungen, die für die Anwendung auf dem Haar geeignet sind. Es ist aber auch denkbar, die Farbstoffvorprodukte in eine pulverförmige oder auch tablettenförmige Formulierung zu integrieren.

Unter wäßrig-alkoholischen Lösungen sind im Sinne der vorliegenden Erfindung wäßrige Lösungen enthaltend 3 bis 70 Gew.-% eines C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkohols, insbesondere Ethanol bzw. Isopropanol, zu verstehen. Die erfindungsgemäßen Mittel können zusätzlich weitere organische Lösemittel, wie beispielsweise Methoxybutanol, Benzylalkohol, Ethyldiglykol oder 1,2-Propylenglykol, enthalten. Bevorzugt sind dabei alle wasserlöslichen organischen Lösemittel.

Die eigentliche oxidative Färbung der Fasern kann grundsätzlich mit Luftsauerstoff erfolgen. Bevorzugt wird jedoch ein chemisches Oxidationsmittel eingesetzt, besonders dann, wenn neben der Färbung ein Aufhelleffekt an menschlichem Haar gewünscht ist. Als Oxidationsmittel kommen Persulfate, Chlorite und insbesondere Wasserstoffperoxid oder dessen Anlagerungsprodukte an Harnstoff, Melamin sowie Natriumborat in Frage. Weiterhin ist es möglich, die Oxidation mit Hilfe von Enzymen durchzuführen, wobei die Enzyme sowohl zur Erzeugung von oxidierenden Per-Verbindungen eingesetzt werden als auch zur Verstärkung der Wirkung einer geringen Menge vorhandener Oxidationsmittel. So können die Enzyme (Enzymklasse 1: Oxidoreduktasen) Elektronen aus geeigneten Entwicklerkomponenten (Reduktionsmittel) auf Luftsauerstoff übertragen. Bevorzugt sind dabei Oxidasen wie Tyrosinase, Ascorbat-Oxidase und Laccase aber auch Glucoseoxidase, Uricase oder Pyruvatoxidase. Weiterhin sei das Vorgehen genannt, die Wirkung geringer Mengen (z. B. 1% und weniger, bezogen auf das gesamte Mittel) Wasserstoffperoxid durch Peroxidasen zu verstärken.

Die erfindungsgemäßen Mittel können weiterhin alle für solche Zubereitungen bekannten Wirk-, Zusatz- und Hilfsstoffe enthalten. In vielen Fällen enthalten diese Mittel mindestens ein Tensid, wobei prinzipiell sowohl anionische als auch zwitterionische, ampholytische, nichtionische und kationische Tenside geeignet sind. In vielen Fällen hat es sich aber als vorteilhaft erwiesen, die Tenside aus anionischen, zwitterionischen oder nichtionischen Tensiden auszuwählen.

Als anionische Tenside eignen sich in erfindungsgemäßen Zubereitungen alle für die Verwendung am menschlichen Körper geeigneten anionischen oberflächenaktiven Stoffe. Diese sind gekennzeichnet durch eine wasserlöslichmachende, anionische Gruppe wie z. B. eine Carboxylat-, Sulfat-, Sulfonat- oder Phosphat-Gruppe und eine lipophile Alkylgruppe mit etwa 10 bis 22 C-Atomen. Zusätzlich können im Molekül Glykol- oder Polyglykolether-Gruppen, Ester-, Ether- und Amidgruppen sowie Hydroxylgruppen enthalten sein. Beispiele für geeignete anionische Tenside sind, jeweils in Form der Natrium-, Kalium- und Ammonium- sowie der Mono-, Di- und Trialkanolammoniumsalze mit 2 oder 3 C-Atomen in der Alkanolgruppe,

- lineare Fettsäuren mit 10 bis 22 C-Atomen (Seifen),
- Ethercarbonsäuren der Formel  $R-O-(CH_2-CH_2O)_x-CH_2-COOH$ , in der R eine lineare Alkylgruppe mit 10 bis 22 C-Atomen und  $x = 0$  oder 1 bis 16 ist,
- Acylsarcoside mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acyltauride mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acylisethionate mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Sulfobernsteinsäuremono- und -dialkylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und Sulfobernsteinsäuremono-alkylpolyoxyethylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und 1 bis 6 Oxyethylgruppen,
- lineare Alkansulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen,
- lineare Alpha-Olefinsulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen,
- Alpha-Sulfofettsäuremethylester von Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen,
- Alkylsulfate und Alkylpolyglykolethersulfate der Formel  $R-O(CH_2-CH_2O)_x-SO_3H$ , in der R eine bevorzugt lineare Alkylgruppe mit 10 bis 18 C-Atomen und  $x = 0$  oder 1 bis 12 ist,
- Gemische oberflächenaktiver Hydroxysulfonate gemäß DE-A-37 25 030,
- sulfatierte Hydroxyalkylpolyethylen- und/oder Hydroxyalkylenpropylenglykolether gemäß DE-A-37 23 354,
- Sulfonate ungesättigter Fettsäuren mit 12 bis 24 C-Atomen und 1 bis 6 Doppelbindungen gemäß DE-A-39 26 344,

- Ester der Weinsäure und Zitronensäure mit Alkoholen, die Anlagerungsprodukte von etwa 2-15 Molekülen Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen darstellen.

Bevorzugte anionische Tenside sind Alkylsulfate, Alkylpolyglykoethersulfate und Ethercarbonsäuren mit 10 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und bis zu 12 Glykoethergruppen im Molekül sowie insbesondere Salze von gesättigten und insbesondere ungesättigten C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Carbonsäuren, wie Ölsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure und Palmitinsäure.

Nichtionogene Tenside enthalten als hydrophile Gruppe z.B. eine Polyolgruppe, eine Polyalkylenglykoethergruppe oder eine Kombination aus Polyol- und Polyglykoethergruppe. Solche Verbindungen sind beispielsweise

- Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe,
- C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin,
- C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Alkylmono- und -oligoglycoside und deren ethoxylierte Analoga sowie
- Anlagerungsprodukte von 5 bis 60 Mol Ethylenoxid an Rizinusöl und gehärtetes Rizinusöl.

Bevorzugte nichtionische Tenside sind Alkylpolyglykoside der allgemeinen Formel R'O-(Z)<sub>x</sub>. Diese Verbindungen sind durch die folgenden Parameter gekennzeichnet.

Der Alkylrest R' enthält 6 bis 22 Kohlenstoffatome und kann sowohl linear als auch verzweigt sein. Bevorzugt sind primäre lineare und in 2-Stellung methylverzweigte aliphatische Reste. Solche Alkylreste sind beispielsweise 1-Octyl, 1-Decyl, 1-Lauryl, 1-Myristyl, 1-Cetyl und 1-Stearyl. Besonders bevorzugt sind 1-Octyl, 1-Decyl, 1-Lauryl, 1-Myristyl. Bei Verwendung sogenannter "Oxo-Alkohole" als Ausgangsstoffe überwiegen Verbindungen mit einer ungeraden Anzahl von Kohlenstoffatomen in der Alkylkette.

Die erfindungsgemäß verwendbaren Alkylpolyglykoside können beispielsweise nur einen bestimmten Alkylrest  $R^1$  enthalten. Üblicherweise werden diese Verbindungen aber ausgehend von natürlichen Fetten und Ölen oder Mineralölen hergestellt. In diesem Fall liegen als Alkylreste R Mischungen entsprechend den Ausgangsverbindungen bzw. entsprechend der jeweiligen Aufarbeitung dieser Verbindungen vor.

Besonders bevorzugt sind solche Alkylpolyglykoside, bei denen  $R^1$

- im wesentlichen aus  $C_8$ - und  $C_{10}$ -Alkylgruppen,
- im wesentlichen aus  $C_{12}$ - und  $C_{14}$ -Alkylgruppen,
- im wesentlichen aus  $C_8$ - $C_{16}$ -Alkylgruppen oder
- im wesentlichen aus  $C_{12}$ - $C_{16}$ -Alkylgruppen besteht.

Als Zuckerbaustein Z können beliebige Mono- oder Oligosaccharide eingesetzt werden. Üblicherweise werden Zucker mit 5 bzw. 6 Kohlenstoffatomen sowie die entsprechenden Oligosaccharide eingesetzt. Solche Zucker sind beispielsweise Glucose, Fructose, Galactose, Arabinose, Ribose, Xylose, Lyxose, Allose, Altrose, Mannose, Gulose, Idose, Talose und Sucrose. Bevorzugte Zuckerbausteine sind Glucose, Fructose, Galactose, Arabinose und Sucrose; Glucose ist besonders bevorzugt.

Die erfindungsgemäß verwendbaren Alkylpolyglykoside enthalten im Schnitt 1,1 bis 5 Zuckereinheiten. Alkylpolyglykoside mit x-Werten von 1,1 bis 1,6 sind bevorzugt. Ganz besonders bevorzugt sind Alkylglykoside, bei denen x 1,1 bis 1,4 beträgt.

Die Alkylglykoside können neben ihrer Tensidwirkung auch dazu dienen, die Fixierung von Duftkomponenten auf dem Haar zu verbessern. Der Fachmann wird also für den Fall, daß eine über die Dauer der Haarbehandlung hinausgehende Wirkung des Parfümöles auf dem Haar gewünscht wird, bevorzugt zu dieser Substanzklasse als weiterem Inhaltsstoff der erfindungsgemäßen Zubereitungen zurückgreifen.

Auch die alkoxylierten Homologen der genannten Alkylpolyglykoside können erfindungsgemäß eingesetzt werden. Diese Homologen können durchschnittlich bis zu 10 Ethylenoxid- und/oder Propylenoxideinheiten pro Alkylglykosideinheit enthalten.

Weiterhin können, insbesondere als Co-Tenside, zwitterionische Tenside verwendet werden. Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktive Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine

-COO<sup>(-)</sup>- oder -SO<sub>3</sub><sup>(-)</sup>-Gruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammonium-glycinat, beispielsweise das Kokosalkyl-dimethylammonium-glycinat, N-Acyl-aminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinat, beispielsweise das Kokosacylaminoethyl-dimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethyl-imidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminoethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Ein bevorzugtes zwitterionisches Tensid ist das unter der INCI-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid-Derivat.

Ebenfalls insbesondere als Co-Tenside geeignet sind ampholytische Tenside. Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl- oder Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine -COOH- oder -SO<sub>3</sub>H-Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminoethylaminopropionat und das C<sub>12-18</sub>-Acylsarcosin.

Erfindungsgemäß werden als kationische Tenside insbesondere solche vom Typ der quartären Ammoniumverbindungen, der Esterquats und der Amidoamine eingesetzt.

Bevorzugte quaternäre Ammoniumverbindungen sind Ammoniumhalogenide, insbesondere Chloride und Bromide, wie Alkyltrimethylammoniumchloride, Dialkyldimethylammoniumchloride und Trialkylmethylammoniumchloride, z.B. Cetyltrimethylam-



moniumchlorid, Stearyltrimethylammoniumchlorid, Distearyl dimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylbenzylammoniumchlorid und Tricetylmethylammoniumchlorid, sowie die unter den INCI-Bezeichnungen Quaternium-27 und Quaternium-83 bekannten Imidazolium-Verbindungen. Die langen Alkylketten der oben genannten Tenside weisen bevorzugt 10 bis 18 Kohlenstoffatome auf.

Bei Esterquats handelt es sich um bekannte Stoffe, die sowohl mindestens eine Esterfunktion als auch mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe als Strukturelement enthalten. Bevorzugte Esterquats sind quaternierte Estersalze von Fettsäuren mit Triethanolamin, quaternierte Estersalze von Fettsäuren mit Diethanolalkylaminen und quaternierten Estersalze von Fettsäuren mit 1,2-Dihydroxypropyldialkylaminen. Solche Produkte werden beispielsweise unter den Warenzeichen Stepantex<sup>®</sup>, Dehyquart<sup>®</sup> und Armocare<sup>®</sup> vertrieben. Die Produkte Armocare<sup>®</sup> VGH-70, ein N,N-Bis(2-Palmitoyloxyethyl)dimethyl-ammoniumchlorid, sowie Dehyquart<sup>®</sup> F-75 und Dehyquart<sup>®</sup> AU-35 sind Beispiele für solche Esterquats.

Die Alkylamidoamine werden üblicherweise durch Amidierung natürlicher oder synthetischer Fettsäuren und Fettsäureschnitte mit Dialkylaminoaminen hergestellt. Eine erfindungsgemäß besonders geeignete Verbindung aus dieser Substanzgruppe stellt das unter der Bezeichnung Tegoamid<sup>®</sup> S 18 im Handel erhältliche Stearamidopropyl-dimethylamin dar.

Weitere erfindungsgemäß verwendbare kationische Tenside stellen die quaternisierten Proteinhydrolysate dar.

Erfindungsgemäß ebenfalls geeignet sind kationische Silikonöle wie beispielsweise die im Handel erhältlichen Produkte Q2-7224 (Hersteller: Dow Corning; ein stabilisiertes Trimethylsilylamodimethicon), Dow Corning 929 Emulsion (enthaltend ein hydroxylamino-modifiziertes Silicon, das auch als Amodimethicone bezeichnet wird), SM-2059 (Hersteller: General Electric), SLM-55067 (Hersteller: Wacker) sowie Abil<sup>®</sup>.

Quat 3270 und 3272 (Hersteller: Th. Goldschmidt; diquaternäre Polydimethylsiloxane, Quaternium-80).

Ein Beispiel für ein als kationisches Tensid einsetzbares quaternäres Zuckerderivat stellt das Handelsprodukt Glucquat®100 dar, gemäß INCI-Nomenklatur ein "Lauryl Methyl Gluceth-10 Hydroxypropyl Dimonium Chloride".

Bei den als Tensid eingesetzten Verbindungen mit Alkylgruppen kann es sich jeweils um einheitliche Substanzen handeln. Es ist jedoch in der Regel bevorzugt, bei der Herstellung dieser Stoffe von nativen pflanzlichen oder tierischen Rohstoffen auszugehen, so daß man Substanzgemische mit unterschiedlichen, vom jeweiligen Rohstoff abhängigen Alkylkettenlängen erhält.

Bei den Tensiden, die Anlagerungsprodukte von Ethylen- und/oder Propylenoxid an Fettalkohole oder Derivate dieser Anlagerungsprodukte darstellen, können sowohl Produkte mit einer "normalen" Homologenverteilung als auch solche mit einer eingegengten Homologenverteilung verwendet werden. Unter "normaler" Homologenverteilung werden dabei Mischungen von Homologen verstanden, die man bei der Umsetzung von Fettalkohol und Alkylenoxid unter Verwendung von Alkalimetallen, Alkalimetallhydroxiden oder Alkalimetallalkoholaten als Katalysatoren erhält. Eingengte Homologenverteilungen werden dagegen erhalten, wenn beispielsweise Hydrotalcite, Erdalkalimetallsalze von Ethercarbonsäuren, Erdalkalimetalloxide, -hydroxide oder -alkoholate als Katalysatoren verwendet werden. Die Verwendung von Produkten mit eingengter Homologenverteilung kann bevorzugt sein.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Mittel bevorzugt noch einen konditionierenden Wirkstoff, ausgewählt aus der Gruppe, die von kationischen Tensiden, kationischen Polymeren, Alkylamidoaminen, Paraffinölen, pflanzlichen Ölen und synthetischen Ölen gebildet wird, enthalten.

Als konditionierende Wirkstoffe bevorzugt sein können kationische Polymere. Dies sind in der Regel Polymere, die ein quartäres Stickstoffatom, beispielsweise in Form einer Ammoniumgruppe, enthalten.

Bevorzugte kationische Polymere sind beispielsweise

- quaternisierte Cellulose-Derivate, wie sie unter den Bezeichnungen Celquat<sup>®</sup> und Polymer JR<sup>®</sup> im Handel erhältlich sind. Die Verbindungen Celquat<sup>®</sup> H 100, Celquat<sup>®</sup> L 200 und Polymer JR<sup>®</sup> 400 sind bevorzugte quaternierte Cellulose-Derivate.
- polymere Dimethyldiallylammoniumsalze und deren Copolymere mit Acrylsäure sowie Estern und Amiden von Acrylsäure und Methacrylsäure. Die unter den Bezeichnungen Merquat<sup>®</sup> 100 (Poly(dimethyldiallylammoniumchlorid)), Merquat<sup>®</sup> 550 (Dimethyldiallylammoniumchlorid-Acrylamid-Copolymer) und Merquat<sup>®</sup> 280 (Dimethyldiallylammoniumchlorid-Acrylsäure-Copolymer im Handel erhältlichen Produkte sind Beispiele für solche kationischen Polymere.
- Copolymere des Vinylpyrrolidons mit quaternierten Derivaten des Dialkylaminoacrylats und -methacrylats, wie beispielsweise mit Diethylsulfat quaternierte Vinylpyrrolidon-Dimethylaminomethacrylat-Copolymere. Solche Verbindungen sind unter den Bezeichnungen Gafquat<sup>®</sup> 734 und Gafquat<sup>®</sup> 755 im Handel erhältlich.
- Vinylpyrrolidon-Methimidazoliumchlorid-Copolymere, wie sie unter der Bezeichnung Luviquat<sup>®</sup> angeboten werden.
- quaternierter Polyvinylalkohol  
sowie die unter den Bezeichnungen
  - Polyquaternium 2,
  - Polyquaternium 17,
  - Polyquaternium 18 und
  - Polyquaternium 27 bekannten Polymeren mit quartären Stickstoffatomen in der Polymerhauptkette.

Besonders bevorzugt sind kationische Polymere der vier erstgenannten Gruppen, ganz besonders bevorzugt sind Polyquaternium-2, Polyquaternium-10 und Polyquaternium-22.

Alternativ zu den kationischen Polymeren werden als konditionierende Wirkstoffe zwitterionische oder ampholytische Polymere besonders bevorzugt eingesetzt. Bevorzugte Vertreter sind Octylacrylamid/Methylmethacrylat/tert-Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat Copolymere und insbesondere das Acrylamidopropyl-trimethylammoniumchlorid/Acrylat Copolymer.

Als konditionierende Wirkstoffe weiterhin geeignet sind Silikonöle, insbesondere Dialkyl- und Alkylarylsiloxane, wie beispielsweise Dimethylpolysiloxan und Methylphenylpolysiloxan, sowie deren alkoxylierte und quaternierte Analoga. Beispiele für solche Silikone sind die von Dow Corning unter den Bezeichnungen DC 190, DC 200, DC 344, DC 345 und DC 1401 vertriebenen Produkte sowie die Handelsprodukte Q2-7224 (Hersteller: Dow Corning; ein stabilisiertes Trimethylsilylamodimethicon), Dow Corning® 929 Emulsion (enthaltend ein hydroxyl-amino-modifiziertes Silicon, das auch als Amodimethicone bezeichnet wird), SM-2059 (Hersteller: General Electric), SLM-55067 (Hersteller: Wacker) sowie Abil®-Quat 3270 und 3272 (Hersteller: Th. Goldschmidt; diquaternäre Polydimethylsiloxane, Quaternium-80).

Ebenfalls einsetzbar als konditionierende Wirkstoffe sind Paraffinöle, synthetisch hergestellte oligomere Alkene sowie pflanzliche Öle wie Jojobaöl, Sonnenblumenöl, Orangenöl, Mandelöl, Weizenkeimöl und Pfirsichkernöl.

Gleichfalls geeignete haarkonditionierende Verbindungen sind Phospholipide, beispielsweise Sojalecithin, Ei-Lecithin und Kepheline.

Weitere Wirk-, Hilfs- und Zusatzstoffe sind beispielsweise

- nichtionische Polymere wie beispielsweise Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon und Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere und Polysiloxane,
- anionische Polymere wie beispielsweise Polyacrylsäuren, vernetzte Polyacrylsäuren, Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Vinylacetat/Butylmaleat/Isobornylacrylat-Copolymere, Methylvinylether/Malein-

säureanhydrid-Copolymere und Acrylsäure/Ethylacrylat/N-tert.Butyl-acrylamid-Terpolymere,

- Verdickungsmittel wie Agar-Agar, Guar-Gum, Alginate, Xanthan-Gum, Gummi arabicum, Karaya-Gummi, Johannisbrotkernmehl, Leinsamengummen, Dextrane, Cellulose-Derivate, z. B. Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Carboxymethylcellulose, Stärke-Fractionen und Derivate wie Amylose, Amylopektin und Dextrine, Tone wie z. B. Bentonit oder vollsynthetische Hydrokolloide wie z.B. Polyvinylalkohol,
- Strukturanten wie Maleinsäure und Milchsäure,
- haarkonditionierende Verbindungen wie Phospholipide, beispielsweise Sojalecithin, Ei-Lecitin und Kepheline,
- Proteinhydrolysate, insbesondere Elastin-, Kollagen-, Keratin-, Milcheiweiß-, Sojaprotein- und Weizenproteinhydrolysate, deren Kondensationsprodukte mit Fettsäuren sowie quaternisierte Proteinhydrolysate,
- Parfümöle, Dimethylisoborbid und Cyclodextrine,
- Lösungsmittel und -vermittler wie Ethanol, Isopropanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin und Diethylenglykol,
- faserstrukturverbessernde Wirkstoffe, insbesondere Mono-, Di- und Oligosaccharide wie beispielsweise Glucose, Galactose, Fructose, Fruchtzucker und Lactose,
- quaternierte Amine wie Methyl-1-alkylamidoethyl-2-alkylimidazolium-methosulfat
- Entschäumer wie Silikone,
- Farbstoffe zum Anfärben des Mittels,
- Antischuppenwirkstoffe wie Piroctone Olamine, Zink Omadine und Climbazol,
- Lichtschutzmittel, insbesondere derivatisierte Benzophenone, Zimtsäure-Derivate und Triazine,
- Substanzen zur Einstellung des pH-Wertes, wie beispielsweise übliche Säuren, insbesondere Genußsäuren und Basen,
- Wirkstoffe wie Allantoin, Pyrrolidoncarbonsäuren und deren Salze sowie Bisabolol,
- Vitamine, Provitamine und Vitaminvorstufen, insbesondere solche der Gruppen A, B<sub>3</sub>, B<sub>5</sub>, C, E, F und H,
- Pflanzenextrakte wie die Extrakte aus Grünem Tee, Eichenrinde, Brennessel, Hamamelis, Hopfen, Kamille, Klettenwurzel, Schachtelhalm, Weißdorn, Linden-

blüten, Mandel, Aloe Vera, Fichtennadel, Roßkastanie, Sandelholz, Wacholder, Kokosnuß, Mango, Aprikose, Limone, Weizen, Kiwi, Melone, Orange, Grapefruit, Salbei, Rosmarin, Birke, Malve, Wiesenschaumkraut, Quendel, Schafgarbe, Thymian, Melisse, Hauhechel, Huflattich, Eibisch, Meristem, Ginseng und Ingwerwurzel,.

- Cholesterin,
- Konsistenzgeber wie Zuckerester, Polyolester oder Polyolalkylether,
- Fette und Wachse wie Walrat, Bienenwachs, Montanwachs und Paraffine,
- Fettsäurealkanolamide,
- Komplexbildner wie EDTA, NTA,  $\beta$ -Alanindiessigsäure und Phosphonsäuren,
- Quell- und Penetrationsstoffe wie Glycerin, Propylenglykolmonoethylether, Carbonate, Hydrogencarbonate, Guanidine, Harnstoffe sowie primäre, sekundäre und tertiäre Phosphate,
- Trübungsmittel wie Latex, Styrol/PVP- und Styrol/Acrylamid-Copolymere
- Perlglanzmittel wie Ethylenglykolmono- und -distearat sowie PEG-3-distearat,
- Pigmente,
- Stabilisierungsmittel für Wasserstoffperoxid und andere Oxidationsmittel,
- Treibmittel wie Propan-Butan-Gemische,  $N_2O$ , Dimethylether,  $CO_2$  und Luft,
- Antioxidantien.

Bezüglich weiterer fakultativer Komponenten sowie den eingesetzten Mengen dieser Komponenten wird ausdrücklich auf die dem Fachmann bekannten einschlägigen Handbücher, z. B. K. Schrader, Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika, 2. Auflage, Hüthig Buch Verlag, Heidelberg, 1989, verwiesen.

Ein dritter Gegenstand der Erfindung ist ein Kit zur Verwendung in einem Verfahren zum Färben von Keratinfasern, insbesondere dem menschlichen Haar. Die erste Ausführungsform ist dadurch gekennzeichnet, daß das Kit aus folgenden getrennt abgepackten Komponenten besteht:

- ein Vorbehandlungsmittel M1, gemäß einem der Ansprüche 8 oder 18

- eine Färbemittelkomponente M2a, enthaltend mindestens ein Oxidationsfarbstoff-Vorprodukt vom Entwickler-Typ und/oder ein Indol- und/oder Indolinderivat, sowie gegebenenfalls mindestens ein Oxidationsfarbstoff-Vorprodukt vom Kuppler-Typ.

In einer bevorzugten Ausführungsform dieses Kits ist zusätzlich ein getrennt abgepacktes Mittel M2b, enthaltend ein Oxidationsmittel und/oder Enzym, enthalten.

In einer zweiten Ausführungsform wird ein Kit beansprucht, bestehend aus folgenden getrennt abgepackten Komponenten:

- eine Färbemittelkomponente M2a, enthaltend mindestens ein Oxidationsfarbstoff-Vorprodukt vom Entwickler-Typ und/oder ein Indol- oder Indolinderivat sowie gegebenenfalls mindestens ein Oxidationsfarbstoff-Vorprodukt vom Kuppler-Typ und/oder einen direktziehenden Farbstoff,
- ein Mittel M3, enthaltend mindestens eine Verbindung gemäß Formel (I) oder eines der entsprechenden physiologisch verträglichen Salze.

In einer bevorzugten Ausführungsform dieses Kits ist zusätzlich ein getrennt abgepacktes Mittel M2b, enthaltend ein Oxidationsmittel und/oder Enzym, enthalten.

Wird in dem Mittel M2b ein Enzym gegebenenfalls zusammen mit einem Oxidationsmittel verwendet, so ist es erfindungsgemäß bevorzugt, M2b in festem Zustand als Pulver zu konfektionieren.

Ein vierter Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Kits in einem Verfahren zum Färben von Keratinfasern, insbesondere dem menschlichen Haar.

Die folgenden Beispiele sollen den Gegenstand der vorliegenden Anmeldung verdeutlichen.

## Beispiele

### 1. Färbebeispiele

#### A) Vergleichsausfärbungen

##### A1) Herstellung der Färbecremes

Zur Herstellung der Referenz-Färbecreme bzw. der Vergleichs-Färbecreme wurde stets eine Emulsion (Teilmischung A) und eine Teilmischung B präpariert. Die Referenz-Färbecreme enthält lediglich eine einzige Entwicklerkomponente. Dieser Entwickler wurde zur Anfertigung der Vergleichs-Färbecreme mit einer Verbindung gemäß Formel (I) im Stoffmengenverhältnis 1:1 kombiniert (Tabelle 1, Bsp. 1.A.1 - 1.A.5). In einem Kontrollexperiment wurde nur die Verbindung gemäß Formel (I) eingesetzt (Tabelle 1, Bsp. 1.A.6).

Teilmischung A:

Hydrenol®D <sup>1</sup>	8,50 g
Kokoslorol®C12-18 <sup>2</sup>	2,00 g
Eumulgin®B2 <sup>3</sup>	0,75 g
Texapon®NSO <sup>4</sup>	20,00 g
Dehyton®K <sup>5</sup>	12,50 g
Wasser	30,00 g

<sup>1</sup> C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkohol (INCI-Bezeichnung: Cetearyl alcohol) (COGNIS)

<sup>2</sup> C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkohol (INCI-Bezeichnung: Coconut alcohol) (COGNIS)

<sup>3</sup> Cetearylstearylalkohol mit ca. 20 EO-Einheiten (INCI-Bezeichnung: Ceteareth-20) (COGNIS)

<sup>4</sup> Laurylethersulfat, Natriumsalz (ca. 27,5 % Aktivsubstanz; (INCI-Bezeichnung: Sodium



Laureth Sulfate) (COGNIS)

- <sup>5</sup> N,N-Dimethyl-N-(C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-kokosamidopropyl)ammoniumacetobetain (ca. 30 % Aktivsubstanz; INCI-Bezeichnung: Aqua (Water), Cocamidopropyl Betaine) (COGNIS)

Die Substanzen Hydrenol<sup>®</sup>D, Kokoslorol<sup>®</sup>C12-18, Eumulgin<sup>®</sup>B2, Texapon<sup>®</sup>NSO und Dehyton<sup>®</sup>K wurden bei 80°C aufgeschmolzen, mit dem 80°C heißem Wasser vermischt und unter starkem Rühren emulgiert. Danach wurde die Emulsion unter schwachem Rühren abgekühlt.

#### Teilmischung B

Natriumsulfit	1,00 g
Ammoniumsulfat	1,00 g
Farbstoffvorprodukte	wie in Tabelle 1 angegeben
Ammoniak (25 %-ige wäßrige Lösung)	ad pH 10
Wasser	10,00 g

Die Farbstoffvorprodukte wurden in dem 50°C heißen Wasser unter Zugabe von Natriumsulfit und Ammoniumsulfat gelöst. Der pH-Wert wurde mit Ammoniak auf pH 10 eingestellt.

Die Teilmischung B wurde unter Rühren zu der Teilmischung A gegeben und die erhaltene Färbecreme mit Wasser auf 100g aufgefüllt und auf Raumtemperatur abgekühlt.

A2) Färbung der Fasern

50 ml der nach A1) erhaltenen Färbecreme wurde mit jeweils 100 ml einer 3%igen  $H_2O_2$ -Lösung vermischt und auf je 5 cm lange Strähnen von "Euronaturhaar blond" (Kerling) aufgetragen. Nach 30 Minuten Einwirkungszeit bei 32°C wurde das Haar gespült, mit einem üblichen Haarwaschmittel ausgewaschen und anschließend getrocknet.

Die Ergebnisse sind der Tabelle 1 zu entnehmen. Die aufgeführten CIELAB-Koordinaten sind ein Maß für L (Helligkeit), a (Farbe Rot-Grün-Anteil), b (Farbe Gelb-Blau-Anteil), C (Buntheit) und h (Buntton) und berechnen sich aus den Normfarbwerten X, Y, Z, welche sich wiederum aus den Spektralverteilungen des Reflexionsgrades der Probe ergeben (H. G. Völz, Industrielle Farbprüfung, VCH, Weinheim, 1990.).

Tabelle 1:

Beispiel	Entwickler / Menge [mmol]	Pyridoxin-HCl Menge [mmol]	erhaltene Nuance	L	a	b	C	h
1.A.1	E1 / 7,5		dunkelbraun	38	9	18	20	64
1.A.2	E1 / 15,0		senfbraun	29	9	13	16	56
1.A.3	E1 / 7,5	7,5	gelbbraun	41	10	25	27	68
1.A.4	E2 / 3,0		braun	37	7	14	16	62
1.A.5	E2 / 3,0	3,0	gelbbraun	43	12	26	28	65
1.A.6		15,0	blassgelb	67	4	25	25	81

E1 4-Amino-2-aminomethyl-phenol-2 HCl

E2 p-Toluylendiamin- $H_2SO_4$

B) Färbebeispiele mit Pyridoxin in Kombination mit mehreren Kupplern und EntwicklernB1) Herstellung der Färbecremes

Zur Herstellung der Färbecremes 1 und 2 wurde eine Emulsion (Teilmischung A) und die Teilmischungen B für die Färbecreme 1 und C für die Färbecreme 2 präpariert.

Teilmischung A:

Hydrenol®D <sup>1</sup>	8,50 g
Kokoslorol®C12-18 <sup>2</sup>	2,00 g
Eumulgin®B2 <sup>3</sup>	0,75 g
Texapon®NSO <sup>4</sup>	15,00 g
Dehyton®K <sup>5</sup>	12,50 g
Wasser	30,00 g

<sup>1</sup> C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkohol (INCI-Bezeichnung: Cetearyl alcohol) (COGNIS)

<sup>2</sup> C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkohol (INCI-Bezeichnung: Coconut alcohol) (COGNIS)

<sup>3</sup> Cetearylstearylalkohol mit ca. 20 EO-Einheiten (INCI-Bezeichnung: Cetareth-20) (COGNIS)

<sup>4</sup> Laurylethersulfat, Natriumsalz (ca. 27,5 % Aktivsubstanz; (INCI-Bezeichnung: Sodium

Laureth Sulfate) (COGNIS)

<sup>5</sup> N,N-Dimethyl-N-(C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-kokosamidopropyl)ammoniumacetobetain (ca. 30 % Aktivsubstanz; INCI-Bezeichnung: Aqua (Water), Cocamidopropyl Betaine) (COGNIS)

Die Substanzen Hydrenol®D, Kokoslorol®C12-18 und Eumulgin®B2 wurden bei 80°C aufgeschmolzen, mit dem 80°C heißem Wasser, enthaltend Texapon®NSO und

Dehyton<sup>®</sup>K, vermischt und unter starkem Rühren emulgiert. Danach wurde die Emulsion unter schwachem Rühren abgekühlt.

Teilmischung B (für Färbecreme 1)

Natriumsulfit	1,00 g
Ammoniumdihydrogenphosphat	1,00 g
Turpinal <sup>1</sup> SL <sup>®</sup>	0,12 g
Ascorbinsäure	0,40 g
L-Arginin	1,00 g
p-Toluyldiamin·H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	242,3 mg
2-Methylresorcin	50,2 mg
4-Chlorresorcin	48,6 mg
2-Methylamino-3-amino-6-methoxypyridin	3,5 mg
Vitamin B6 (Pyridoxin·HCl)	wie in Tabelle 2 angegeben
Ammoniak (25%ige wäßrige Lösung)	ad pH = 8,4
Wasser	10,00 g

<sup>1</sup> 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (INCI-Bezeichnung: Etidronic Acid, Aqua (Water))  
(COGNIS)

Die Farbstoffvorprodukte wurden in dem 50°C heißem Wasser unter Zugabe von Natriumsulfit, Ammoniumdihydrogenphosphat, Turpinal<sup>®</sup> SL, Ascorbinsäure und L-Arginin gelöst. Der pH-Wert wurde mit Ammoniak auf 8,4 eingestellt.

## Teilmischung C (für Färbecreme 2)

Natriumsulfit	0,40 g
Ammoniumdihydrogenphosphat	0,80 g
Turpinal <sup>1</sup> SL <sup>®</sup>	0,12 g
Ascorbinsäure	0,40 g
L-Arginin	1,00 g
Rodol <sup>2</sup> 9R Base <sup>®</sup>	0,10 g
p-Toluyldiamin·H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	528,0 mg
2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin·H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	528,0 mg
4-Amino-3-methylphenol	864,0 mg
4-Chlorresorcin	144,0 mg
2,7-Dihydroxynaphthalin	242,0 mg
2,6-Di(hydroxyethylamino)toluol	66,0 mg
Vitamin B6 (Pyridoxin·HCl)	wie in Tabelle 2 angegeben
Ammoniak (25%ige wäßrige Lösung)	ad pH = 8,6
Wasser	10,00 g
2n HCl (wäßrige Lösung)	3,5 ml

<sup>1</sup> 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (INCI-Bezeichnung: Etidronic Acid, Aqua (Water))  
(COGNIS)

<sup>2</sup> 6-Chlor-4-nitro-2-aminophenol (LOWENSTEIN)

Die Farbstoffvorprodukte wurden in dem 50°C heißen, mit 3,5 ml einer wäßrigen 2n HCl-Lösung versetzten Wasser unter Zugabe von Natriumsulfit, Ammoniumdihydrogenphosphat, Turpinal<sup>®</sup> SL, Ascorbinsäure und L-Arginin gelöst. Der pH-Wert wurde mit Ammoniak auf 8,6 eingestellt.

Die Färbecreme 1 wurde durch Zugabe von Teilmischung B zu 50 g der Emulsion (Teilmischung A) und anschließendem Auffüllen mit Wasser auf 100 g hergestellt. Die

Präparation der Färbecreme 2 verlief analog, jedoch wurde statt Teilmischung B die Teilmischung C verwendet.

## B2) Färbung der Fasern

50 ml der nach B1) erhaltenen Färbecremes wurden mit jeweils 40 ml einer 5%igen  $H_2O_2$ -Lösung vermischt und auf je 5 cm lange Humanhaarsträhnen (Naturweiß der Fa. Kerling) aufgetragen. Nach 30 Minuten Einwirkungszeit bei 32°C wurde das Haar gespült, mit einem üblichen Haarwaschmittel ausgewaschen und anschließend getrocknet.

Die Ergebnisse sind der Tabelle 2 zu entnehmen.

Tabelle 2:

Beispiel	verwendete Färbecreme	Menge Pyridoxin·HCl	erhaltene Nuance
1.B.1	1	0,00 g	mittelaschblond
1.B.2	1	0,20 g	mittelbeigeblond
1.B.3	1	0,50 g	mittelbeigeblond
1.B.4	1	1,00 g	mittelgoldblond
1.B.5	2	0,00 g	braunrot
1.B.6	2	1,00 g	braunkupferrot

## **2. Nachweis der strukturgebenden Wirkung von Vitamin B6 bei gleichzeitiger Applikation von Vitamin B6 mit dem Färbemittel**

### A) Verwendete Analysemethode: HP-DSC (High Pressure Differential Scanning Calorimetry)

Thermoanalytische Untersuchungen eignen sich besonders zur Charakterisierung von Zweiphasensystemen, zu denen die Humanhaare als Faserkeratine mit ihrem kristallinen  $\alpha$ -Helix-Anteil und amorphen Matrix-Anteil ebenfalls gehören. Auf der einen Seite

können Glasübergänge und Alterungsverhalten der amorphen Matrix untersucht werden, auf der anderen Seite liefert das Schmelzverhalten der kristallinen, helicalen Phase wichtige Erkenntnisse. Thermoanalytische Untersuchungen sind erstmals 1899 beschrieben, erste Differenzthermoanalysen (DTA) an Proteinfasern wurden Ende der fünfziger Jahre durchgeführt (F. Schwenker, J.H. Dusenbury, Text. Res. J. 1963, 30, Seite 800 ff; W. D. Felix, M.A. McDowall, H. Eyring, ibid. (1963), 33, Seite 465 ff.). In den folgenden Jahren sind unterschiedliche thermoanalytische Meßverfahren, wie DTA, HP-DTA (High Pressure, Hochdruck-DTA) und DSC (Differential Scanning Calorimetry, Dynamische Differenz-Kalorimetrie), an Keratinfasern angewendet worden um z.B. das Phänomen der Superkontraktion,  $\alpha$ - $\beta$ -Phasenübergänge der Helices oder Denaturierungsvorgänge zu untersuchen. In jüngster Zeit wird, insbesondere am Deutschen Wollforschungsinstitut in Aachen (F.J. Wortmann, H. Deutz, J. Appl. Polym. Sci. 1993, 48, Seite 137ff.), die Methode der IIP-DSC zur Untersuchung von Keratinfasern genutzt, die die Probleme mit pyrolytischen Effekten, wie sie bei der konventionellen DSC auftreten, und Probleme mit der Datenerfassung und -interpretation, wie sie die DTA birgt, ausschließt. Dabei werden DSC-Messungen an Keratinen durchgeführt, die mit Wasser in kommerziell erhältlichen, druckfesten Meßkapseln eingeschlossen sind. Im Keratin-Wasser-System entwickelt sich beim Erhitzen oberhalb von 100°C in den verkapselten Stahlriegeln ein Wasserdampfhochdruck, woraus sich die HP-DSC Analyse ableitet. Der gravierende Unterschied der HP-DSC-Thermogramme von Humanhaaren im Vergleich zu normalen DSC-Thermogrammen ist der, daß die endothermen Peaks, die den Umwandlungspunkt und Umwandlungsenthalpie wiedergeben, hier um ca. 90 °C zu niedrigeren Temperaturen verschoben sind. Das rührt daher, daß das Wasser nach Diffusion in die Haarfaser durch Schwächung und Spaltung von Wasserstoffbrücken- und Salzbindungen die Proteinstabilität vermindert und so die „Verleimungstemperatur“ der Keratine herabsetzt. Werden durch das superkontrahierende Agens wie Wasser nur Wasserstoffbrücken und Salzbrücken gelöst, so ist der thermische Effekt reversibel (Superkontraktion). Der Vorgang wird jedoch irreversibel, sobald auch kovalente Bindungen, wie z. B. Disulfidbrücken, gespalten werden. Dies tritt ein, wenn man Humanhaarfasern in druckfesten Kapseln mit Wasser auf über 150 °C erhitzt. Die irreversible Umwandlung, interpretiert als Übergang der  $\alpha$ -helicalen Bereiche in den Proteinen in einen ungeordneten Zustand, resultiert in endothermen Peaks, wobei die

Peaklage den Umwandlungs- oder auch Denaturierungspunkt und die Peakfläche die Umwandlungs- oder Denaturierungs-Enthalpie wiedergibt.

Unter Verwendung der Dynamischen Differenz-Kalorimetrie (DSC) können demnach strukturelle sowie chemische Zustände und Veränderungen in Faserkeratinen und insbesondere in Humanhaaren erfaßt werden. Unter genau definierten Versuchsbedingungen kann man bei Humanhaaren die kalorimetrisch erfaßbaren Vorgänge anhand von Thermogrammen aufzeichnen und sie bezüglich der Peaklagen, -strukturen und -flächen als Indikator für die Beeinflussung von Ordnungs-Unordnungsübergangen durch Änderungen innerer und/oder äußerer Parameter, hervorrufen z. B. durch kosmetische Behandlung der Haare, verwenden. D. h. aus den im Thermogramm von Humanhaaren aufgezeichneten endothermen Peaks lassen sich aufgrund von Peaklage (Umwandlungspunkt) und Peakfläche (Umwandlungsenthalpie) Aussagen über Festigkeit bzw. Schädigung der Humanhaarfaser treffen.

Ausführliche Untersuchungen bezüglich des Einflusses des Cystingehaltes auf die Denaturierung der  $\alpha$ -Helices in Keratinen haben z. B. gezeigt, daß die Denaturierungstemperatur (Übergangstemperatur) des Keratins linear mit dem Cystingehalt ansteigt. Die erhöhte Stabilität des Matrixbereichs aufgrund des höheren Vernetzungsgrades des erhöhten Anteils an Disulfidbrücken in der Matrix führt dazu, daß die Umwandlung der in diese Matrix eingebetteten Helices erschwert wird und resultiert somit in einer Erhöhung der Denaturierungstemperatur. Umgekehrt kann in der Regel eine Denaturierungstemperatur- und vor allem Denaturierungs-Enthalpieniedrigung bei durch Dauerwelle oder Bleichung bzw. Färbung behandelten Humanhaaren beobachtet werden (H. Deutz, Doktorarbeit, RWTH Aachen 1993).

#### B) Durchführung

Humanhaar (Alkinco 6634) wurde gezielt durch eine Dauerwellbehandlung (Marktprodukt Poly Lock extra starke Dauerwelle; 40 Minuten Dauerwelle, 10 Minuten Fixieren) geschädigt. Anschließend wurde das vorbehandelte Haar mittels einer Färbecreme mit unterschiedlichem



Gehalt an Pyridoxin-HCl gefärbt. Die Denaturierungstemperaturen der eingefärbten Haarproben wurden per HP-DSC thermoanalytisch bestimmt.

#### B1) Herstellung des Färbegels und Färbung der Fasern

Zur Herstellung des Färbegels wurde eine Teilmischung A und eine Teilmischung B präpariert.

##### Teilmischung A:

Kokoslorol®C12-18 <sup>1</sup>	8,00 g
Edenor®PK 1805 <sup>2</sup>	6,75 g
Texapon®NSO-UP <sup>3</sup>	3,50 g
Dehydol® LS 2 <sup>4</sup>	10.10 g
Propylenglykol®-1,2-US	6,75 g
Isopropanol	16,50 g

<sup>1</sup> C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkohol (INCI-Bezeichnung: Coconut alcohol) (COGNIS)

<sup>2</sup> Ölsäure (INCI-Bezeichnung: Oleic Acid) (COGNIS)

<sup>3</sup> Laurylethersulfat, Natriumsalz (ca. 27,5 % Aktivsubstanz, pH 10-11,5;  
(INCI-Bezeichnung: Sodium Laureth Sulfate) (COGNIS)

<sup>4</sup> C12-14-Fettalkohol+2-EO (INCI-Bezeichnung: Laureth-2) (COGNIS)

<sup>5</sup> Propylenglykol (99,7%, INCI-Bezeichnung: Propylene Glycol) (REININGHAUS  
CHEMIE)

Die Komponenten der Teilmischung A wurden bei Raumtemperatur miteinander vermischt.

## Teilmischung B

Natriumsulfit	0,40 g
Ascorbinsäure	0,40 g
Monoethanolamin	4,50 g
L-Arginin	1,00 g
Gluadin <sup>®</sup> W 40 <sup>1</sup>	1,00 g
Turpinal <sup>2</sup> SL <sup>®</sup>	0,20 g
p-Toluylendiamin·H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,19 g
2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin·H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,62 g
4-Amino-3-Methylphenol	57,0 mg
2-Methylresorcin	1,00 g
1-(β-Hydroxyethylamino)-4-methyl-2-nitrobenzol	0,10 g
Vitamin B6 (Pyridoxin·HCl)	entsprechende Menge zur Erzielung des in Tabelle 3 aufgeführten Gehal- tes in der Anwendungsmischung.
Wasser	37,00 g

<sup>1</sup> Weizenproteinhydrolysat (INCI-Bezeichnung: Aqua (Water), Hydrolyzed Wheat Protein, Sodium Benzoate, Phenoxyethanol, Methylparaben, Propylparaben) (COGNIS)

<sup>2</sup> 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (INCI-Bezeichnung: Etidronic Acid, Aqua (Water)) (COGNIS)

<sup>3</sup> 6-Chlor-4-nitro-2-aminophenol·HCl (LOWENSTEIN DYES)

Das Färbegel wurde durch Zugabe der Teilmischung B zu Teilmischung A hergestellt.

## B2) Färbung und Analyse der Haarproben

50 ml eines nach B1) präparierten Färbegels wurden mit 40 ml einer 5%igen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung vermischt (pH-Wert der Mischung: 9.5) und auf 0,5 g geschädigtes Humanhaar aufgetragen.

Nach 30 Minuten Einwirkungszeit bei 32°C wurde das Haar gespült und anschließend getrocknet. Mittels HP-DSC-Messungen wurde dann auf restrukturierende Effekte der Wirkstoffe geprüft. Die erhaltenen Denaturierungstemperaturen sind in Tabelle 3 aufgelistet.

Tabelle 3

Beispiel	Menge Pyridoxin·HCl	Denaturierungstemperatur [°C]
2.1	0,00 g	141,6
2.2	0,20 g	141,7
2.3	0,50 g	142,4
2.4	1,00 g	143,0

Die Denaturierungstemperatur der ungefärbten, geschädigten Referenzhaarprobe betrug 147,2°C.

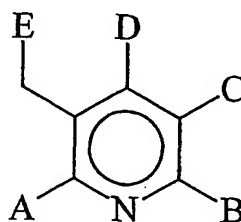
## Patentansprüche

1. Verfahren zum Färben von Keratinfasern, insbesondere dem menschlichen Haar, bei dem
  - gewünschtenfalls ein Vorbehandlungsmittel M1 auf die Faser aufgebracht wird, dann
  - ein Färbemittel M2 auf der Faser zur Anwendung kommt, das gegebenenfalls unmittelbar vor dem Auftragen auf die Faser aus:

Komponente M2a, enthaltend mindestens ein Oxidationsfarbstoff-Vorprodukt vom Entwickler-Typ und/oder ein Indol- und/oder Indolinderivat und

Komponente M2b, enthaltend ein Oxidationsmittel und/oder ein Enzym

gemischt wird, wobei gewünschtenfalls den einzelnen Mitteln M2a oder M2b vor der Mischung oder der Mischung M2 ein weiteres Mittel M3 zugegeben wird und dieses Färbemittel M2 nach einer Zeit von 5-30 Minuten von der Faser abgespült wird, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eines der Mittel M1, M2a, M2b oder M3 mindestens eine Verbindung gemäß Formel (I),



(I)

worin

- A und B stehen unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Monohydroxyalkylgruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Oligohydroxyalkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-

Aminoalkylgruppe, eine Gruppe -OR oder eine Gruppe -NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>, in der R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Monohydroxyalkylgruppe stehen, oder R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> zusammen mit dem Stickstoffatom einen gesättigten Ring bilden,

- C steht für eine Gruppe -OR, -NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>, -OP(O)(OR<sup>3</sup>)<sub>2</sub>, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Monohydroxyalkylgruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Oligohydroxyalkylgruppe oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe,
- D steht für eine Gruppe -OR, eine Carboxygruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkoxy-carbonylgruppe, einen Formylrest, eine Gruppe -CH<sub>2</sub>OR oder eine Gruppe -CH<sub>2</sub>-NR<sub>2</sub>,
- E steht für eine Gruppe -OR, -OP(O)(OR<sup>3</sup>)<sub>2</sub>, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Monohydroxyalkylgruppe oder eine C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Oligohydroxyalkylgruppe,

wobei

- R jeweils steht für Wasserstoff, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Acylgruppe, eine Hydroxy-C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub>-acylgruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Carboxy-acylgruppe, eine C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Oligocarboxyacylgruppe, eine Oligocarboxy-monohydroxy-C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-acylgruppe, eine Oligocarboxy-oligohydroxy-C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-acylgruppe, eine C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Monohydroxy-alkylgruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Oligohydroxyalkylgruppe, eine Arylgruppe, welche eine Hydroxy-, Nitro- oder Aminogruppe enthalten kann, einen hetero-aromatischen Rest oder eine Gruppe -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>, in der R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> wie oben definiert sind,
- R<sup>3</sup> jeweils steht für Wasserstoff oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkylgruppe,

oder eines der entsprechenden physiologisch verträglichen Salze enthält.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine der beiden Gruppen A oder B für Wasserstoff steht.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß eine der beiden Gruppen A oder B Wasserstoff und die andere Gruppe eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe ist.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß C für eine Hydroxygruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Monohydroxyalkylgruppe oder eine C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Oligohydroxy-alkylgruppe steht.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß D für eine Hydroxymethylgruppe, eine Hydroxygruppe, eine Carboxygruppe oder einen Formylrest steht.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß E für eine Hydroxygruppe oder eine Gruppe -OP(O)(OH)<sub>2</sub> steht.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung gemäß Formel (I) Pyridoxin ist.
8. Mittel zur Verwendung als Vorbehandlungsmittel M1 in einem Verfahren zur Färbung von Keratinfasern, insbesondere dem menschlichen Haar, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens eine Verbindung gemäß Anspruch 1 oder eines der entsprechenden physiologisch verträglichen Salze enthält.
9. Mittel zum Färben von Keratinfasern, insbesondere dem menschlichen Haar, gegebenenfalls zur Verwendung als Färbemittel M2 in einem Verfahren nach Anspruch 1, enthaltend mindestens ein Oxidationsfarbstoff-Vorprodukt vom Entwickler-Typ, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich mindestens eine Verbindung gemäß Anspruch 1 oder eines der entsprechenden physiologisch verträglichen Salze enthält.
10. Mittel nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Oxidationsfarbstoff-Vorprodukt vom Entwickler-Typ ausgewählt ist aus den Derivaten des p-

Phenylendiamins, Derivaten des Pyrimidins, Derivaten des Pyrazols und des p-Aminophenols.

11. Mittel nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Oxidationsfarbstoff-Vorprodukt vom Entwickler-Typ ausgewählt ist aus p-Phenylendiamin, p-Toluyldiamin, 2-( $\beta$ -Hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, N,N-Bis-( $\beta$ -hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, 2-Dimethylamino-4,5,6-triaminopyrimidin, 2,4-Dihydroxy-5,6-diaminopyrimidin, 2,5,6-Triaminopyrimidin, 4,5-Diamino-1-methylpyrazol, 4,5-Diamino-1-( $\beta$ -hydroxyethyl)-pyrazol, 3,4-Diaminopyrazol, 4,5-Diamino-1-(4'-chlorobenzyl)-pyrazol, 4,5-Diamino-1,3-dimethylpyrazol, 4,5-Diamino-3-methyl-1-phenylpyrazol, 4,5-Diamino-1-methyl-3-phenylpyrazol, 4-Amino-1,3-dimethyl-5-hydrazinopyrazol, 1-Benzyl-4,5-diamino-3-methylpyrazol, 4,5-Diamino-3-tert.-butyl-1-methylpyrazol, 4,5-Diamino-1-tert.-butyl-3-methylpyrazol, 4,5-Diamino-1-( $\beta$ -hydroxyethyl)-3-methylpyrazol, 4,5-Diamino-1-ethyl-3-methylpyrazol, 4,5-Diamino-1-ethyl-3-(4'-methoxyphenyl)-pyrazol, 4,5-Diamino-1-ethyl-3-hydroxymethylpyrazol, 4,5-Diamino-3-hydroxymethyl-1-methylpyrazol, 4,5-Diamino-3-hydroxymethyl-1-isopropylpyrazol, 4,5-Diamino-3-methyl-1-isopropylpyrazol, 4-Amino-5-(2'-aminoethyl)amino-1,3-dimethylpyrazol, 3,4,5-Triaminopyrazol, 1-Methyl-3,4,5-triaminopyrazol, 3,5-Diamino-1-methyl-4-methylaminopyrazol und 3,5-Diamino-4( $\beta$ -hydroxyethyl)amino-1-methylpyrazol, p-Aminophenol, 4-Amino-3-methylphenol, 4-Amino-3-fluorphenol, 4-Amino-2-amino-methylphenol und 4-Amino-2-((diethylamino)methyl)phenol.
12. Mittel nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Oxidationsfarbstoff-Vorprodukt ausgewählt ist aus p-Phenylendiamin, p-Toluyldiamin, 2-( $\beta$ -Hydroxyethyl)-p-phenylendiamin und N,N-Bis-( $\beta$ -hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 4,5-Diamino-1-( $\beta$ -hydroxyethyl)-pyrazol, 4-Amino-3-methylphenol und 4-Amino-2-aminomethylphenol.
13. Mittel zum Färben von Keratinfasern, insbesondere dem menschlichen Haar, gegebenenfalls zur Verwendung als Färbemittel M2 in einem Verfahren nach

Anspruch 1, enthaltend mindestens ein Indol- und/oder Indolinderivat, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Verbindung gemäß Anspruch 1 oder eines der entsprechenden physiologisch verträglichen Salze enthält.

14. Mittel nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Indolderivat ausgewählt ist aus 5,6-Dihydroxyindol, N-Methyl-5,6-dihydroxyindol, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindol, N-Propyl-5,6-dihydroxyindol und N-Butyl-5,6-dihydroxyindol.
15. Mittel nach einem der Ansprüche 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Indolinderivat ausgewählt ist aus 5,6-Dihydroxyindolin, N-Methyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Propyl-5,6-dihydroxyindolin und N-Butyl-5,6-dihydroxyindolin.
16. Mittel nach einem der Ansprüche 9 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß es weiterhin einen direktziehenden Farbstoff enthält.
17. Mittel nach einem der Ansprüche 9 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Oxidationsmittel und/oder ein Enzym enthält.
18. Mittel nach einem der Ansprüche 8 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Acrylamidopropyl-trimethylammoniumchlorid/Acrylat Copolymer enthält.
19. Kit zur Verwendung in einem Verfahren zum Färben von Keratinfasern, insbesondere dem menschlichen Haar, dadurch gekennzeichnet, daß es als getrennt abgepackte Komponenten
  - ein Vorbehandlungsmittel M1 gemäß einem der Ansprüche 8 oder 18,
  - eine Färbemittelkomponente M2a, enthaltend mindestens ein Oxidationsfarbstoff-Vorprodukt vom Entwickler-Typ und/oder ein Indol- und/oder Indolinderivat, sowie gegebenenfalls mindestens ein Oxidationsfarbstoff-Vorprodukt vom Kuppler-Typenthält.



20. Kit nach Anspruch 19 zur Verwendung in einem Verfahren zum Färben von Keratinfasern, insbesondere dem menschlichen Haar, dadurch gekennzeichnet, daß es als getrennt abgepackte Komponente zusätzlich ein Mittel M2b, enthaltend ein Oxidationsmittel und/oder Enzym enthält.
21. Kit zur Verwendung in einem Verfahren zum Färben von Keratinfasern, insbesondere dem menschlichen Haar, dadurch gekennzeichnet, daß es als getrennt abgepackte Komponenten
- eine Färbemittelkomponente M2a, enthaltend mindestens ein Oxidationsfarbstoff-Vorprodukt vom Entwickler-Typ und/oder ein Indol- oder Indolinderivat sowie gegebenenfalls mindestens ein Oxidationsfarbstoff-Vorprodukt vom Kuppler-Typ und/oder einen direktziehenden Farbstoff,
  - ein Mittel M3, enthaltend mindestens eine Verbindung gemäß Formel (I) oder eines der entsprechenden physiologisch verträglichen Salze.
22. Kit nach Anspruch 21 zur Verwendung in einem Verfahren zum Färben von Keratinfasern, insbesondere dem menschlichen Haar, dadurch gekennzeichnet, daß es als getrennt abgepackte Komponente zusätzlich ein Mittel M2b, enthaltend ein Oxidationsmittel und/oder ein Enzym enthält.
23. Verwendung des Kits nach einem der Ansprüche 19 bis 22 in einem Verfahren zur Färbung von Keratinfasern, insbesondere dem menschlichen Haar.

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
27. Dezember 2001 (27.12.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 01/97756 A3**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: A61K 7/06, 7/13

KLEEN, Astrid [DE/DE]; Nordstrasse 17. 40699 Erkrath  
(DE). HÖFFKES, Horst [DE/DE]; Carlo-Schmid-Strasse  
113, 40595 Düsseldorf (DE). MEINIGKE, Bernd  
[DE/DE]; Wuppertalerstrasse 84b. 51381 Leverkusen  
(DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/06556

(22) Internationales Anmeldedatum:  
9. Juni 2001 (09.06.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (national): AU. BR. CA. CN. CZ,  
HU, JP. NO. PL. RU. SK. US. VN.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,  
BE. CH. CY. DE. DK. ES. FI. FR. GB. GR. IE. IT. LU. MC.  
NL. PT. SE. TR).

(30) Angaben zur Priorität:  
100 30 313.7 20. Juni 2000 (20.06.2000) DE  
101 20 307.1 26. April 2001 (26.04.2001) DE

Veröffentlicht:  
— mit internationalem Recherchenbericht

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF  
AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, 40589 Düsseldorf  
(DE).

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen  
Recherchenberichts: 20. Juni 2002

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): NAUMANN, Frank  
[DE/DE]; Urdenbacher Allee 57, 40593 Düsseldorf (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: NOVEL COUPLING COMPONENT FOR OXIDATIVE HAIR DYES

(54) Bezeichnung: NEUE KUPPLERKOMPONENTE FÜR OXIDATIONSFÄRBEMITTEL

(57) Abstract: The invention relates to a method for dyeing keratin fibers, especially human hair. The inventive method comprises the following steps: optionally applying a pretreatment agent M1 to the fiber, using a dye M2 on the fiber which is optionally mixed immediately before application to the fiber from a component M2a, containing at least one oxidative dye pre-product of the developer type and/or an indole and/or indole derivative and a component M2b, containing an oxidative dye and/or an enzyme. If desired, a third agent M3 is added to the individual agents M2a or M2b before mixing them or to the mixture M2, and said dye M2 is rinsed from the fiber after a period of 5-30 minutes. At least one of the agents M1, M2a, M2b or M3 contains a compound from the vitamin B6 group. The invention further relates to hair pretreatment agents, to agents for dyeing keratin fibers, to their packing in corresponding kits and to the use thereof. The inventive compounds of the vitamin B6 group and their physiologically acceptable salts are useful as coupling components in the production of oxidative dyes that contain conventional developer and/or coupling compounds and/or indole and/or indole derivatives in a substrate appropriate for dyeing. The inventive compounds are further useful as active substances that improve the hair structure.

WO 01/97756 A3

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zum Färben von Keratinfasern, insbesondere dem menschlichen Haar, bei dem gewünschtenfalls ein Vorbehandlungsmittel (M1) auf die Faser aufgebracht wird, dann ein Färbemittel (M2) auf der Faser zur Anwendung kommt, das gegebenenfalls unmittelbar vor dem Auftragen auf die Faser aus einer Komponente (M2a), enthaltend mindestens ein Oxidationsfarbstoff-Vorprodukt vom Entwickler-Typ und/oder ein Indol- und/oder Indolinderivat und einer Komponente (M2b), enthaltend ein Oxidationsmittel und/oder ein Enzym gemischt wird, wobei gewünschtenfalls den einzelnen Mitteln (M2a) oder (M2b) vor der Mischung oder der Mischung (M2) ein weiteres Mittel (M3) zugegeben wird und dieses Färbemittel (M2) nach einer Zeit von 5-30 Minuten von der Faser abgespült wird, wobei mindestens eines der Mittel (M1, M2a, M2b oder M3) mindestens eine Verbindung aus der Vitamin B6-Gruppe enthält. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind ein Haarvorbehandlungsmittel, Mittel zum Färben von Keratinfasern, sowie deren Konfektionierung in entsprechenden Kits und deren Verwendung. Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Vitamin B6-Gruppe und deren physiologisch vertraglichen Salze eignen sich als Kupplerkomponente zur Herstellung von Oxidationsfärbemitteln mit einem Gehalt von üblichen Entwickler- und/oder Kupplerverbindungen und/oder Indol- und/oder Indolinderivaten in einem zum Färben geeigneten Träger. Ferner fungieren die erfindungsgemäßen Verbindungen als Wirkstoffe zur Verbesserung der Haarstruktur.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte. onal Application No

PCT/EP 01/06556

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 A61K7/06 A61K7/13

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 107, no. 20, 16 November 1987 (1987-11-16) Columbus, Ohio, US; abstract no. 183330, H.KOJIMA, J.TAKENAKA: "Hair preparations containing reducing agents, sequestering agents, metallic salts, dyes and oxidizing agents" XP002183446 abstract	1-8
X	& JP 62 132813 A (NISHIRENJI TRADING) 16 June 1987 (1987-06-16) --- -/--	1-8



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 November 2001

Date of mailing of the international search report

13/12/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Peeters, J

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No

PCT/EP 01/06556

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 112, no. 8, 19 February 1990 (1990-02-19) Columbus, Ohio, US; abstract no. 62357, H.KOJIMA, J.TAKENAKA: "Simultaneous procedure for hair dyeing and wave setting" XP002184004 abstract	1-7
X	& JP 01 066109 A (SANSHIDO SEIYAKU) 13 March 1989 (1989-03-13) ---	1-7
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 107, no. 20, 16 November 1987 (1987-11-16) Columbus, Ohio, US; abstract no. 183331, H.KOJIMA, J.TAKENAKA: "Hair preparations containing reducing agents, metallic salts, dyes and oxidizing agents" XP002184002 abstract	1-7
X	& JP 62 132814 A (SANSHIDO SEIYAKU) 16 June 1987 (1987-06-16) ---	1-7
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 110, no. 14, 3 April 1989 (1989-04-03) Columbus, Ohio, US; abstract no. 121002, H.KOJIMA, J.TAKENAKA: "Hair preparations for wave setting and dyeing at the same time" XP002184003 abstract	1-7
X	& JP 63 014712 A (SANSHIDO SEIYAKU) 21 January 1988 (1988-01-21) ---	1-7
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 0185, no. 28, 6 October 1994 (1994-10-06) & JP 06 183934 A (HOYU), 5 July 1994 (1994-07-05) abstract ---	1-7
X	EP 0 873 744 A (HENKEL) 28 October 1998 (1998-10-28) claims 1,4,5,9-12 page 5, line 55 -page 6, line 14 page 8, line 13-15 ---	1-7,9-18
P,X	DE 199 55 915 A (WELLA) 7 June 2001 (2001-06-07) claims 1,5,6,8 page 4, line 20-24 ---	1-9,16, 17
	---	
	-/--	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 01/06556

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	EP 1 101 823 A (WELLA) 23 May 2001 (2001-05-23) claims 1,9,10 page 3, line 48-56 page 4, line 8-28 -----	1-9,16, 17,19

## FURTHER INFORMATION

PCT/ISA/210

Continuation of box I.2

Present patent claims 1-6, 8-23 relate to a disproportionately large number of possible compounds/products/device/methods of which only a small portion are supported in the description according to the terms of Article 6 PCT and/or can be considered disclosed according to the terms of Article 5 PCT. In the present case, the patent claims lack the appropriate support and the patent application lacks the required disclosure to such an extent that a meaningful search encompassing the entire scope of protection sought seems impossible. For this reason, the search was restricted to those parts of the claims that seemed to be supported and disclosed according to the above mentioned terms, i.e. those parts relating to compounds/products/device/methods of claim 7 and in the examples.

The applicant's attention is drawn to the fact that claims, or parts of claims relating to inventions in respect of which no international search report has been established need not be the subject of an international preliminary examination (Rule 66.1(e) PCT). EPO policy, when acting as an International Preliminary Examining Authority, is normally not to carry out a preliminary examination on matter which has not been searched. This is the case, irrespective of whether or not the claims are amended following receipt of the search report (Article 19 PCT) or during any Chapter II procedure whereby the applicant provides new claims.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/06556

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 62132813	A	16-06-1987	JP 1060447 B JP 1727466 C	22-12-1989 19-01-1993
JP 1066109	A	13-03-1989	JP 3010605 B	14-02-1991
JP 62132814	A	16-06-1987	JP 2095750 C JP 7116014 B	02-10-1996 13-12-1995
JP 63014712	A	21-01-1988	JP 2049423 C JP 7072122 B	25-04-1996 02-08-1995
JP 06183934	A	05-07-1994	NONE	
EP 873744	A	28-10-1998	DE 19717280 A1 EP 0873744 A2	29-10-1998 28-10-1998
DE 19955915	A	07-06-2001	DE 19955915 A1	07-06-2001
EP 1101823	A	23-05-2001	DE 19955914 A1 EP 1101823 A2	13-06-2001 23-05-2001

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 A61K7/06 A61K7/13

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, CHEM ABS Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 107, no. 20, 16. November 1987 (1987-11-16) Columbus, Ohio, US; abstract no. 183330, H.KOJIMA, J.TAKENAKA: "Hair preparations containing reducing agents, sequestering agents, metallic salts, dyes and oxidizing agents" XP002183446 Zusammenfassung & JP 62 132813 A (NISHIRENJI TRADING) 16. Juni 1987 (1987-06-16) ---	1-8
X	---	1-8
	--- -/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht.
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

27. November 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

13/12/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Peeters, J



C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 112, no. 8, 19. Februar 1990 (1990-02-19) Columbus, Ohio, US; abstract no. 62357, H.KOJIMA, J.TAKENAKA: "Simultaneous procedure for hair dyeing and wave setting" XP002184004 Zusammenfassung	1-7
X	& JP 01 066109 A (SANSHIDO SEIYAKU) 13. März 1989 (1989-03-13) ---	1-7
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 107, no. 20, 16. November 1987 (1987-11-16) Columbus, Ohio, US; abstract no. 183331, H.KOJIMA, J.TAKENAKA: "Hair preparations containing reducing agents, metallic salts, dyes and oxidizing agents" XP002184002 Zusammenfassung	1-7
X	& JP 62 132814 A (SANSHIDO SEIYAKU) 16. Juni 1987 (1987-06-16) ---	1-7
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 110, no. 14, 3. April 1989 (1989-04-03) Columbus, Ohio, US; abstract no. 121002, H.KOJIMA, J.TAKENAKA: "Hair preparations for wave setting and dyeing at the same time" XP002184003 Zusammenfassung	1-7
X	& JP 63 014712 A (SANSHIDO SEIYAKU) 21. Januar 1988 (1988-01-21) ---	1-7
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 0185, no. 28, 6. Oktober 1994 (1994-10-06) & JP 06 183934 A (HOYU), 5. Juli 1994 (1994-07-05) Zusammenfassung ---	1-7
X	EP 0 873 744 A (HENKEL) 28. Oktober 1998 (1998-10-28) Ansprüche 1,4,5,9-12 Seite 5, Zeile 55 -Seite 6, Zeile 14 Seite 8, Zeile 13-15 ---	1-7,9-18
P,X	DE 199 55 915 A (WELLA) 7. Juni 2001 (2001-06-07) Ansprüche 1,5,6,8 Seite 4, Zeile 20-24 ---	1-9,16, 17

-/--

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P.,X	EP 1 101 823 A (WELLA) 23. Mai 2001 (2001-05-23) Ansprüche 1,9,10 Seite 3, Zeile 48-56 Seite 4, Zeile 8-28 -----	1-9,16, 17,19

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Fortsetzung von Feld I.2

Die geltenden Patentansprüche 1-6,8-23 beziehen sich auf eine unverhältnismäßig große Zahl möglicher Verbindungen/Produkte/Vorrichtung/Verfahren, von denen sich nur ein kleiner Anteil im Sinne von Art. 6 PCT auf die Beschreibung stützen und/oder als im Sinne von Art.5 PCT in der Patentanmeldung offenbart gelten kann. Im vorliegenden Fall fehlt den Patentansprüchen die entsprechende Stütze und fehlt der Patentanmeldung die nötige Offenbarung in einem solchen Maße, daß eine sinnvolle Recherche über den gesamten erstrebten Schutzbereich unmöglich erscheint. Daher wurde die Recherche auf die Teile der Patentansprüche gerichtet, welche im o.a. Sinne als gestützt und offenbart erscheinen, nämlich die Teile betreffend, die Verbindungen/Produkte/Vorrichtung/Verfahren beschreiben in Anspruch 7 und in den Beispielen.

Der Anmelder wird darauf hingewiesen, daß Patentansprüche, oder Teile von Patentansprüchen, auf Erfindungen, für die kein internationaler Recherchenbericht erstellt wurde, normalerweise nicht Gegenstand einer internationalen vorläufigen Prüfung sein können (Regel 66.1(e) PCT). In seiner Eigenschaft als mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde wird das EPA also in der Regel keine vorläufige Prüfung für Gegenstände durchführen, zu denen keine Recherche vorliegt. Dies gilt auch für den Fall, daß die Patentansprüche nach Erhalt des internationalen Recherchenberichtes geändert wurden (Art. 19 PCT), oder für den Fall, daß der Anmelder im Zuge des Verfahrens gemäß Kapitel II PCT neue Patentansprüche vorlegt.

## INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/06556

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 62132813 A	16-06-1987	JP 1060447 B JP 1727466 C	22-12-1989 19-01-1993
JP 1066109 A	13-03-1989	JP 3010605 B	14-02-1991
JP 62132814 A	16-06-1987	JP 2095750 C JP 7116014 B	02-10-1996 13-12-1995
JP 63014712 A	21-01-1988	JP 2049423 C JP 7072122 B	25-04-1996 02-08-1995
JP 06183934 A	05-07-1994	KEINE	
EP 873744 A	28-10-1998	DE 19717280 A1 EP 0873744 A2	29-10-1998 28-10-1998
DE 19955915 A	07-06-2001	DE 19955915 A1	07-06-2001
EP 1101823 A	23-05-2001	DE 19955914 A1 EP 1101823 A2	13-06-2001 23-05-2001

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentfamilie)(Juli 1992)